MAY 29 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 130 · HEFT 4 bis 6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Mai 1931

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
G. Wittig und W. Schulze: Zur Kenntnis der Chinitrole 81

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität in Prag
Hans Waldmann: Über einige Derivate des Chinizarins 92

Aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen Butlerow-Institut zu Kasan
A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure. (I. Mitteilung): Die Äthylester, ihre Darstellung und ihre Eigenschaften. Mit 2 Figuren 103

Mitteilung aus der anorg. Abtlg. des Chem. Instituts der Universität Bonn
Heinrich Rheinboldt, Martin Dewald u. Otto Diepenbruck: Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide. Thionitrite. V. Mitteilung über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids 133

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
W. Dilthey u. W. Nagel: Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit aromatischen Aldehyden. Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. VI. 147

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
F. Adickes, W. Brunnert und O. Lücker: Über die Herstellung einiger Säureester 163

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

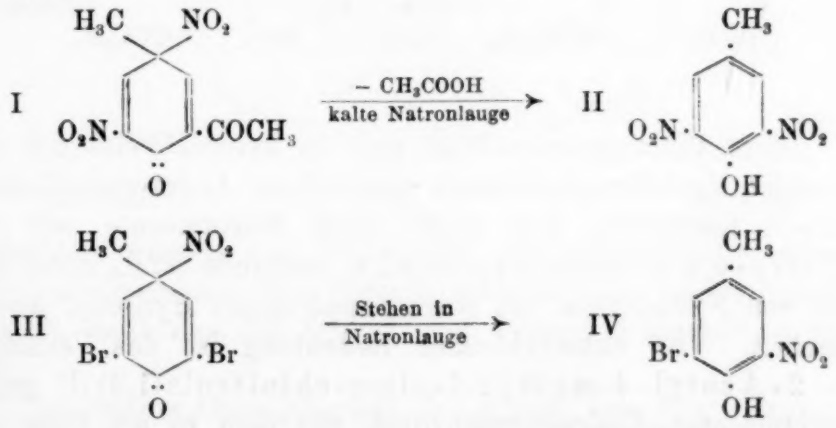
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Zur Kenntnis der Chinitrole[1])

Von G. Wittig und W. Schulze

(Eingegangen am 24. März 1931)

Gelegentlich der Nitrierung des 2-Acetyl-4-methyl-phenols erhielten der eine von uns und F. Bangert[2]) das zu erwartende 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-phenol und aus diesem ein Dinitroderivat, das aber keine phenolischen Eigenschaften mehr besaß; es löste sich nicht mehr in Alkali und zeigte mit Ferrichlorid nicht mehr die tiefrot violette Farbe der o-Acylphenole. Dieses abnorme Verhalten zwingt zu der Formulierung I, die der bereits bekannten[3]) Konstitution III des nitrierten 2,6-Dibrom-4-methyl-phenols entspricht:



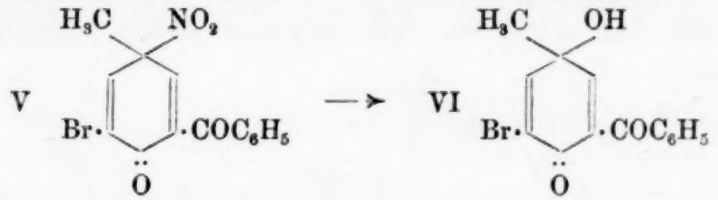
[1]) Die Untersuchungen gelangen äußerer Umstände wegen erst jetzt zur Veröffentlichung, obwohl die experimentelle Arbeit bereits vor 3 Jahren abgeschlossen war.

[2]) Diss. Marburg 1927, S. 49; vgl. ferner H. E. Richter, Diss. Marburg 1926, S. 37 ff.

[3]) v. Auwers, Ber. **35**, 455 (1902); Zincke, Ann. Chem. **341**, 348 (1905); Fries u. Oehmke, Ann. Chem. **462**, 3 (1928).

Daß tatsächlich ein Vertreter der von Zincke[1]) und v. Auwers[1]) eingehend untersuchten Chinitrole vorliegt, beweist sein Verhalten gegen kalte Natronlauge; unter diesen Bedingungen entsteht unter Verdrängung der Acetylgruppe durch die Nitrogruppe das wohlbekannte 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol (II), eine Reaktion, die in Analogie zu der Bildung des 2-Brom-6-nitro-4-methyl-phenols (IV) aus dem 2,6-Dibrom-4-methyl-chinitrol(1,4) (III) steht.

Die Frage, ob der dem Methyl benachbarte NO_2-Substituent als Nitro-[2]) oder als Nitritgruppe[3]) aufzufassen ist, scheint zunächst zugunsten der zweiten Möglichkeit entschieden zu sein, wenn man die leichte Verseifbarkeit der Chinitrole zu Chinolen in Gegenwart von verdünnter Essigsäure berücksichtigt. Das von uns dargestellte 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4) (V), das beim Einleiten von Stickstoffsesquioxyd in eine ätherische Lösung von 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-phenol entsteht, liefert beim Erhitzen seiner absolut-ätherischen Lösung unter Entwicklung nitroser Gase das 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinol (VI):



Diese Bildungsweise läßt sich in keiner Weise mit den normalen Verseifungsprozessen vergleichen. Andererseits konnte Fries[4]) feststellen, daß auch echte Nitrophenole wie das 1-Nitro-4,6-dibrom-naphthol(2) imstande sind, unter Abgabe von Stickoxyden die Nitrogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen. Von entscheidender Bedeutung ist das Verhalten des 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrols(1,4) (I) gegen Natriumacetat–Essigsäureanhydrid, mit dem es als Ester der salpetrigen Säure unter Umesterung ein Acetat liefern müßte.

---

[1]) Literatur s. Meyer-Jacobson, Bd. II, 1, S. 836, Leipzig 1902.

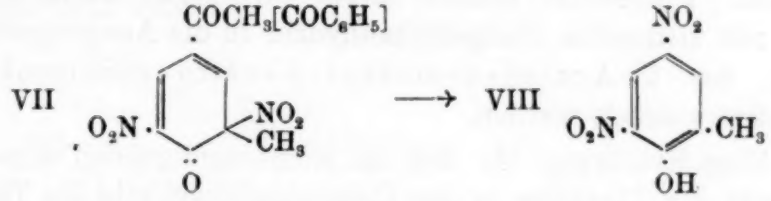
[2]) Zincke, dies. Journ. (2) 61, 566 (1900); Ann. Chem. 328, 263 (1903).

[3]) v. Auwers, Ber. 55, 2377 (1922).

[4]) Ann. Chem. 462, 1ff. (1928).

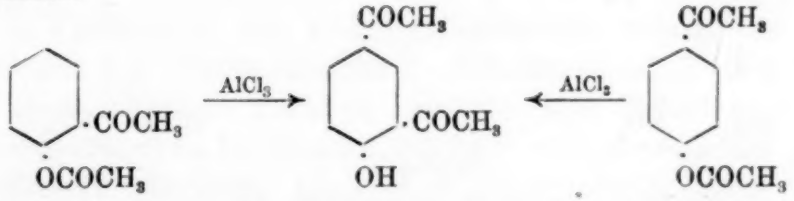
Da das Chinitrol selbst nach stundenlangem Erhitzen keinerlei Veränderung erleidet, so muß daraus entnommen werden, daß ein echtes Nitroderivat vorliegt.

Die Nitrierung des 2-Methyl-4-acetyl-phenols führte direkt zum 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol (VIII), ohne daß es gelang, das wahrscheinlich als Zwischenprodukt auftretende 2-Methyl-4-acetyl-6-nitro-chinitrol(1,2) (VII) zu fassen:



Ganz entsprechend verläuft die Einwirkung von Salpetersäure auf das 2-Methyl-4-benzoyl-phenol, das ebenfalls unter Eliminierung der Acyl-, hier Benzoylgruppe das 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol bildet. Die Unbeständigkeit der zu erwartenden Chinitrole(1,2) läßt sich zwanglos durch die größere Labilität des orthochinoiden Systems deuten.

Schließlich unterwarf man das 2,4-Diacetyl-phenol, das nach der Methode von Fries im Sinne der Reaktionsschemata:

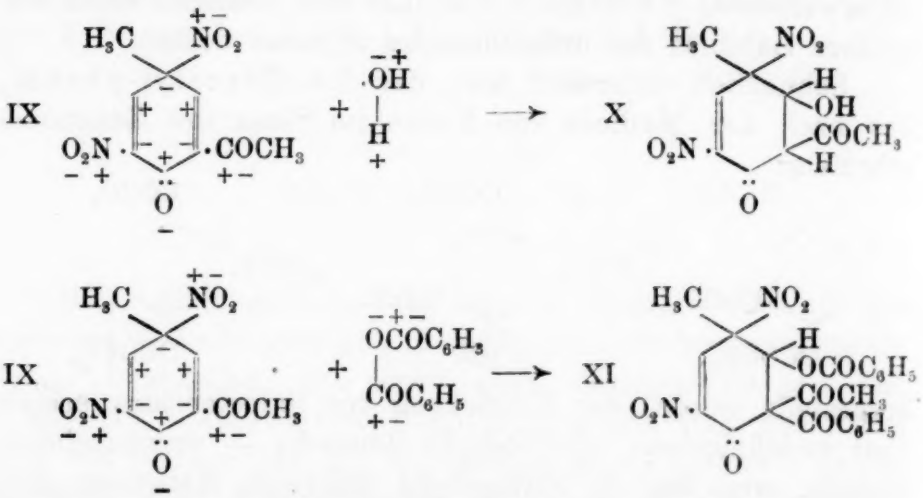


hergestellt wurde, der Einwirkung von Salpetersäure, erhielt aber undefinierbare, alkalilösliche Gemische — wahrscheinlich deshalb, weil der die Nitrogruppe fixierende Methylrest hier fehlt.

Die leichte Abspaltbarkeit der Acetyl- bzw. Benzoylgruppe, die hier beobachtet wurde und an die Beweglichkeit der Acylreste in den Molekeln der Ester, Säureamide usw. erinnert, legte die Möglichkeit nahe, daß jene im Beispiel des 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrols(1,4) wie ein Säureradikal gegen andere Acylgruppen austauschbar ist. In der Tat läßt sich durch Erhitzen des Chinitrols mit Benzoesäureanhydrid nach dem Prinzip der Umesterung das entsprechende 2-Ben-

zoyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol(1, 4) gewinnen, ohne daß bei diesem Acylaustausch der sonst so instabile Molekelrumpf in seiner Struktur verändert wird. Das gleiche 2-Benzoyl-chinitrol, das übrigens wie das vorher besprochene 2-Acetyl-chinitrol in Natronlauge unter Abspaltung der Acylgruppe das 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol liefert, wurde durch Nitrieren des 2-Benzoyl-4-methyl-phenols dargestellt. Umgekehrt konnte dieses Chinitrol durch Behandeln mit siedendem Essigsäureanhydrid in die Ausgangsverbindung, das 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol(1, 4), zurückverwandelt werden.

Eine Erklärung für den so leicht erfolgenden Ein- und Austritt der Liganden in der Chinitrolmolekel gibt die Theorie der induzierten Polaritäten nach Vorländer[1]) und Lapworth.[2]) Hiernach induzieren die „permanenten" Dipole der Carbonyl- und Nitrogruppen neue Dipole in den Äthylengruppen des Chinolkerns (IX):



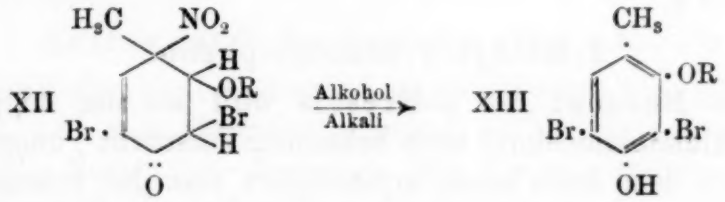
(Die entgegengesetzt wirkende Methylgruppe tritt demgegenüber zurück). Vermöge dieser durch Induktion hervorgerufenen Unsymmetrie der Elektronenverteilung vermag die Äthylengruppe (viel leichter als die elektrosymmetrische[3]) andere Di-

[1]) Ber. **52**, 277 (1919).

[2]) Manchester Memoirs **64**, 1 (1920).

[3]) Vgl. Weitz, Zs. f. Elektr. **34**, 538 (1928); vgl. ferner G. Wittig u. M. Leo, Ber. **63**, 946 (1930).

polmolekeln wie Wasser, Alkohol, Säureanhydride zu addieren (IX—X bzw. IX—XI) und diese oder neue Molekeln — entsprechend den Gesetzen der Reaktionskinetik und Thermodynamik — abzuspalten. Daß sich Alkohol an die reaktionsfreudige Äthylenbindung anlagern kann, beweist das Verhalten des 2,6-Dibrom-4-methyl-chinitrols(1,4), das nach Fries[1]) mit alkoholischem Alkali in wenigen Sekunden das Additionsprodukt XII liefert:



und nach längerer Behandlung unter diesen Bedingungen unter Abspaltung von salpetriger Säure in das Kresorcinderivat XIII übergeht.[2])

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Acylphenole

2,4-Diacetyl-phenol

I. 3 g Acetat des 4-Acetyl-phenols werden im Gemisch mit 6 g Aluminiumchlorid verbacken. Nach dem Eintritt einer lebhaften Reaktion bei 130—140° erhitzt man den Kolbeninhalt etwa 10 Minuten bei 160° und zersetzt ihn dann mit Eis und Salzsäure. Die sich abscheidenden Krystalle saugt man ab, trocknet sie auf Ton und krystallisiert sie aus verdünntem Methanol um. Derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 90 bis 91°. Ausbeute sehr schlecht. Das entstandene Phenol löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und erteilt einer alkoholischen Eisenchloridlösung Rotfärbung.

20,455 mg Subst.: 50,605 mg CO_2, 105,6 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$	Ber. C 67,4	H 5,7
	Gef. „ 67,5	„ 5,8

[1]) Ann. Chem. 462, 4 (1928).

[2]) Vgl. in diesem Zusammenhange auch das Verhalten α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin, Phenylmagnesiumhaloid u. a.

II. Geeignete Darstellungsweise: 3 g Acetat des 2-Acetyl-phenols werden mit 6 g Aluminiumchlorid erhitzt, wobei eine lebhafte Reaktion bei etwa 50° einsetzt. Wenn die Salzsäureentwicklung nachläßt, steigert man die Ölbadtemperatur innerhalb 15 Minuten auf 80° und zersetzt anschließend den Kolbeninhalt mit Eis und Salzsäure. Die erstarrende Substanz schmilzt nach dem Reinigen aus verdünntem Methanol bei 80—91° und ist mit der nach I gewonnenen identisch. Ausbeute 1,4 g.

2-Methyl-4-benzoyl-phenol

Das Benzoat des o-Kresols wird mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid nach bekannter Vorschrift[1]) umgesetzt, und nach dem Aufarbeiten krystallisiert man das entstandene 2-Methyl-4-benzoyl-phenol aus Methanol um; farblose Krystalle vom Schmp. 172°. Die Konstitution des 4-Acylkresols, das mit dem von Bartolotti[2]) dargestellten identisch ist, folgt aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Trotz mehrtägigem Erhitzen (160—180° Ölbadtemperatur) bildet sich kein 4-Phenyl-8-methylcumarin, das unter diesen Bedingungen[3]) aus dem 2-Methyl-6-benzoyl-phenol entstehen müßte, sondern das Acetat des 2-Methyl-4-benzoyl-phenols, das beim Kochen mit 30prozent. Schwefelsäure in das alkalilösliche Ausgangsphenol zurückverwandelt wurde.

2-Acetyl-4-methyl-6-brom-phenol

Zu einer Lösung von 15 g 2-Acetyl-4-methyl-phenol in verdünntem (!) Eisessig läßt man 16 g Brom in Eisessig unter Kühlen und Schütteln zutropfen. Nach dem weiteren Verdünnen mit Wasser saugt man den Krystallbrei ab. Schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 88,5—89,5°. Ausbeute nahezu theoretisch. Mit Natronlauge entsteht ein schwerlösliches Salz, das sich beim Erwärmen löst und beim Abkühlen wieder abscheidet.

0,2106 g Subst. verbrauchten nach Baubigny 9,15 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_9H_9O_2Br$ Ber. Br 34,9 Gef. Br 34,7

---

[1]) Fries, Ber. 41, 4272 (1908). [2]) Gaz. 30, II, 231 (1900).
[3]) Näheres vgl. Wittig, Ann. Chem. 446, 155ff. (1925).

2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-phenol

Nach dem Lösen von 5,3 g 2-Benzoyl-4-methyl-phenol in Eisessig und wenig Wasser fügt man eine Lösung von 4 g Brom in Eisessig hinzu und saugt den Krystallbrei ab, der nach Zugabe von Wasser entsteht. Ausbeute 6,3 g. Aus Methanol gelbliche Nadeln vom Schmp. 77—78°.

0,1394 g Subst.: 0,0900 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_2Br$ Ber. Br 27,5 Gef. Br 27,5

Acetat des 2-Benzoyl-4-methyl-phenols

2 g 2-Benzoyl-4-methyl-phenol werden mit 2 g Natriumacetat und 4 g Essigsäureanhydrid 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und dem Ausäthern verjagt man den Äther und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Die bei 190° (12 mm) übergehende Flüssigkeit erstarrt und liefert nach dem Reinigen aus Benzin weiße Nadeln vom Schmp. 64—65°.

0,0713 g Subst.: 0,1978 g CO_2, 0,0352 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C 75,6	H 5,6
	Gef. „ 75,7	„ 5,5

2-Benzoyl-4-methyl-6-acetyl-phenol

Man erhitzt 5 g Acetat des 2-Benzoyl-4-methyl-phenols mit 10 g Aluminiumchlorid eine Stunde im Ölbad auf 140°. Nach dem Zersetzen des Kolbeninhaltes mit Eis und Salzsäure saugt man die abgeschiedenen Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 102—103° zeigen.

0,0709 g Subst.: 0,1964 g CO_2, 0,0373 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C 75,6	H 5,6
	Gef. „ 75,6	„ 5,9

Die Behandlung des Phenols mit Salpetersäure führte zu undefinierbaren Gemischen.

B. Nitrierung der Acylphenole und Reaktionen der Chinitrole

Nitrierung des 2,4-Diacetyl-phenols

I. Zu 1,5 g 2,4-Diacetyl-phenol fügt man eine Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 30prozent. Schwefelsäure und erhitzt

nach Beendigung der lebhaften Reaktion auf dem Wasserbade. Fällung mit Wasser führt zu untrennbaren Gemischen.

II. In konz. Salpetersäure löst sich das 2,4-Diacetyl-phenol und fällt nach Zugabe von Wasser wieder unverändert aus. Erwärmen der Salpetersäurelösung führt zu Schmieren.

III. Löst man die Substanz in konz. Schwefelsäure und gibt Salpetersäure hinzu, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, die zu einem in Natronlauge löslichem Gemisch führt.

IV. Läßt man die Substanz zwei Tage a) in kalter Salpetersäure oder b) in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure und Eisessig oder c) in einem Gemisch von Salpetersäure mit Eisessig und Essigsäureanhydrid stehen, so bilden sich undefinierbare Produkte, die um 80—120° schmelzen.

Nitrierung des 2-Methyl-4-acetyl-phenols

I. 2-Methyl-4-acetyl-phenol versetzt man mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Salpetersäure und Wasser und erwärmt nach der sehr lebhaften Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Bei Zugabe von Wasser fällt das entstandene 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol aus, das nach dem Umkrystallisieren durch Mischprobe mit der synthetisch dargestellten Substanz[1]) identifiziert wurde.

II. In eine Lösung von 2-Methyl-4-acetyl-phenol in Eisessig leitet man gasförmiges Stickstoffsesquioxyd. Nach dem Verdunsten des Solvens im Vakuum über Ätzkali verreibt man den mit Schmieren durchsetzten, krystallinen Rückstand mit einem Gemisch von Petroläther und absolutem Äther, wobei das wieder entstandene 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol gewonnen wird.

Nitrierung des 2-Methyl-4-benzoyl-phenols

Die fragliche Substanz wird in Eisessiglösung mit nitrosen Gasen behandelt. Nach einstündigem Stehen fällt bei Zugabe von Wasser das 2-Methyl-4,6-dinitro-phenol aus, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Ein zweiter Versuch in absolutem Äther führt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zu dem gleichen Resultat.

---

[1]) Ber. 13, 1946 (1880).

2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4) (I)[1])

5 g 2-Acetyl-4-methyl-phenol versetzt man mit 5 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und nach dem Abflauen der stürmischen Reaktion mit Wasser, saugt die krystalline Masse ab und fügt zur völligen Nitrierung nochmals 8 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Salpetersäure und Wasser hinzu. Den Eintritt der Reaktion beschleunigt man — wenn nötig — durch schwaches Erwärmen; nach Beruhigung der Reaktion erwärmt man noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Nach der Zugabe von Wasser, saugt man den körnigen Rückstand ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Derbe farblose Prismen vom Schmp. 147—147,5°. Ausbeute 2,2 g.

Reaktionen des Chinitrols: Läßt man 0,5 g der Substanz in überschüssiger n/2-Natronlauge stehen, so löst sich jene nach etwa einer Stunde mit roter Farbe. Nach dem Ansäuern erhält man flockiges 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol, das sich durch Umkrystallisieren reinigen läßt. Besser erwärmt man das Chinitrol in überschüssiger 2 n-Natronlauge, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten krystallisiert das prachtvoll rote Natriumsalz des 2,6-Dinitro-4-methyl-phenols aus, dessen Abscheidung durch Zusatz von Natriumchlorid vermehrt werden kann. Das freie Phenol, das man beim Ansäuern mit Salzsäure erhält, bildet aus Methanol Nadeln vom Schmp. 81—82° und ist mit dem durch direkte Nitrierung vom p-Kresol erhaltenen identisch.

Ebenfalls zum 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol führen die folgenden Ansätze mit dem Chinitrol. I. 1 g in Eisessig gelöstes Chinitrol versetzt man mit 0,45 g Phenylhydrazin und läßt 24 Stunden stehen. Bei Zugabe von Wasser scheidet sich das Dinitrokresol ab. II. Zu einer Lösung von 1 g Chinitrol in Alkohol fügt man eine Lösung von 0,57 g Natriumacetat und 0,46 g Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser. Nach 24stündigem Stehen fällt bei Zusatz von Wasser das Dinitrokresol. III. Beim Lösen des Chinitrols in konz. Schwefelsäure und Aussprizen mit Wasser oder beim

[1]) Analyse und weitere Einzelheiten vgl. Wittig, Ann. Chem. 446, 181 (1925); Dissertation H. E. Richter, S. 78 (1926).

Kochen in gleichen Teilen von Salzsäure und Wasser (eine halbe Stunde) entsteht jeweilig das Dinitrokresol.

Erhitzt man das Chinitrol (0,5 g) in überschüssigem Benzoesäureanhydrid (2 g) 2 Stunden auf etwa 150° (Ölbadtemperatur), und verreibt den Kolbenrückstand mit Petroläther, so resultiert das 2-Benzoyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4), das mit dem auf anderem Wege (vgl. u.) dargestellten identisch ist. Ausbeute 0,2 g. Aus Schwerbenzin Nädelchen vom Schmp. 126—126,5°.

2-Benzoyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4)

1 g 2-Benzoyl-4-methyl-phenol wird mit 4 ccm Salpetersäure (1:1) schwach erwärmt, bis eine lebhafte Reaktion eintritt. Nach ihrer Beendigung dampft man bis fast zur Trockne ein, verreibt den Rückstand mit Alkali und saugt ihn sofort ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin erhält man kleine Nadeln vom Schmp. 126—126,5°. Ausbeute schlecht. (Vgl. die andere Darstellungsweise oben!)

0,1526 g Subst.: 12,9 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{14}H_{10}O_6N_2$ Ber. N 9,3 Gef. N 9,4

Kocht man das Chinitrol 3 Tage mit konz. Salzsäure, so vollzieht sich die Umwandlung in das 2,6-Dinitro-4-methyl-phenol, das aus dem 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4) schon nach halbstündigem Sieden in verdünnter Salzsäure entsteht (vgl. o.).

Erhitzt man 0,5 g des Benzoylchinitrols mit 4 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 4 Stunden auf etwa 150° (Ölbadtemperatur) und zersetzt mit Wasser, so scheidet sich das krystallisierende 2-Acetyl-4-methyl-6-nitro-chinitrol (1,4) ab, wie die Mischprobe (vgl. o.) erweist. Ausbeute 0,2 g.

2-Acetyl-4-methyl-6-brom-chinitrol (1,4)

Eine Lösung von 5 g 2-Acetyl-4-methyl-6-brom-phenol in Eisessig sättigt man mit Stickstoffsesquioxyd. Nach längerem Stehen fällt bei Zugabe von Wasser eine farblose, krystalline Substanz aus, die aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 109—109,5° liefert. Ausbeute 1,8 g.

0,1452 g Subst.: 6,4 ccm N (16°, 755 mm). — 0,1220 g Subst.: 0,0830 g AgBr.

$C_9H_8O_4NBr$	Ber. N 5,1	Br 29,2
	Gef. „ 5,1	„ 29,0

Das Chinitrol löst sich in siedender Natronlauge, aus der beim Ansäuern das 2-Nitro-4-methyl-6-brom-phenol ausfällt; die Identität der umkrystallisierten Substanz wurde durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat sichergestellt.

2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4)(V)

In eine ätherische Lösung von 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-phenol leitet man Stickstoffsesquioxyd ein, wobei sich die Lösung schwarzgrün färbt. Die sich abscheidenden farblosen Nädelchen saugt man ab und kocht sie mit Petroläther (Sdp. 30—50°) mehrmals aus. Schmp. 88°.

0,1208 g Subst.: 4,5 ccm N (13°, 747 mm). — 0,1421 g Subst.: 0,0783 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_4NBr$	Ber. N 4,2	Br 23,8
	Gef. „ 4,3	„ 23,5

Beim Behandeln des Chinitrols mit Natronlauge, Anilin oder Dimethylanilin sowohl in der Kälte wie in der Wärme entstanden stets undefinierbare Gemische.

2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinol(VI)

Löst man das 2-Benzoyl-4-methyl-6-brom-chinitrol(1,4) in heißem, absolutem Äther, so entwickeln sich nitrose Gase, und beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln ab, die nach mehrmaligem Auskochen mit Petroläther den Schmelzpunkt 151—153° ergeben.

0,1264 g Subst.: 0,2537 g CO_2, 0,0459 g H_2O. — 0,0703 g Subst.: 0,1408 g CO_2, 0,0257 g H_2O. — 0,1384 g Subst.: 0,0865 g AgBr.

$C_{14}H_{11}O_3Br$	Ber. C 54,7	H 3,6	Br 26,0
	Gef. „ 54,8, 54,6	„ 4,1, 4,1	„ 26,6

Die Behandlung des Chinols mit Natronlauge in der Kälte und in der Wärme führt zu undefinierbaren Gemischen.

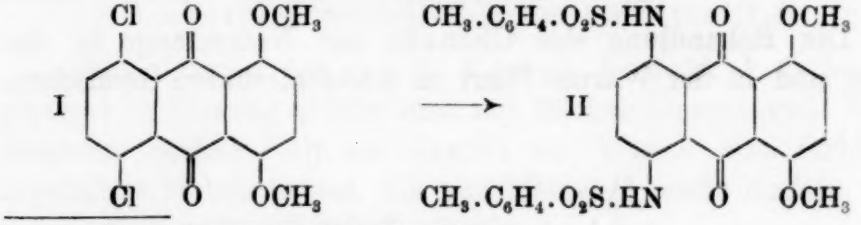
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der deutschen Universität in Prag

Über einige Derivate des Chinizarins

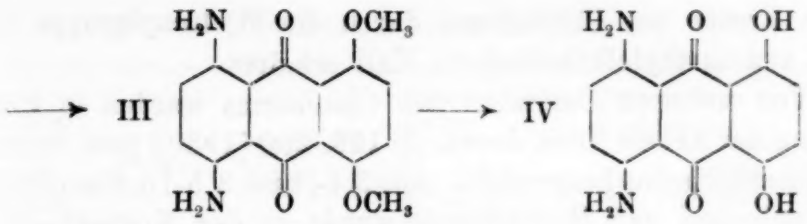
Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 24. März 1931)

Nachdem in der Kondensation von 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid mit Hydrochinon in der Kochsalz–Aluminiumchlorid-Schmelze eine einfache Darstellungsweise des 5,8-Dichlorchinizarins gegeben worden war[1]), wurde versucht, die beiden α-ständigen Chloratome durch Aminogruppen zu ersetzen. Die p-Toluolsulfamidmethode gab zunächst kein befriedigendes Ergebnis. Es gelang erst, als die beiden Hydroxylgruppen des Dichlorchinizarins durch Methylierung geschützt worden waren. Der Umsatz des 5,8-Dichlor-chinizarin-dimethyläthers mit p-Toluolsulfamid führt in glatter Reaktion über den 5,8-Di-p-toluolsulfamido-chinizarin-dimethyläther (Formel II) zum 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-anthrachinon (Formel III). Man erhält es durch Verseifen des Sulfamidokörpers mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Isolierung des Diamino-dimethoxy-anthrachinons darf die Verseifung nicht wie üblich durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen werden, da leicht partielle Verseifung der Methoxylgruppen erfolgt. Schließlich resultiert aus dem Dimethyläther des 5,8-Diamino-chinizarins durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure während einer Stunde auf 120° das gesuchte 5,8-Diamino-chinizarin (Formel IV). Die Reaktionsfolge wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



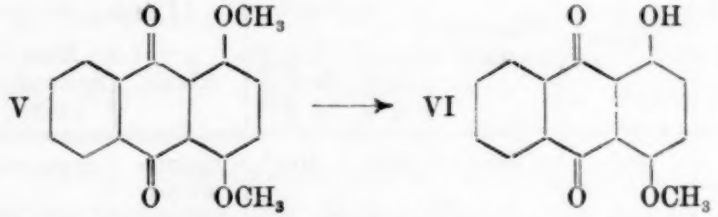
[1]) Dies. Journ. (2) **126**, 250 (1930).



Das 5,8-Diamino-chinizarin ist ein weiteres Isomeres der bis jetzt bekannten „Basen" der Alizarinsaphirole. Von denen mit α-ständigen Hydroxyl- und Aminogruppen, nämlich dem p-Diamino-anthrarufin und dem Diamino-chrysazin, ist das 5,8-Diamino-chinizarin das dritte mögliche Isomere.

Durch vorsichtige Sulfierung erhält man einen Farbstoff, der Wolle blau anfärbt. Durch Benzoylierung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Trichlorbenzol wurden sowohl aus dem 5,8-Diamino-chinizarin als auch aus seinem Dimethyläther die entsprechenden Dibenzoylderivate erhalten. Ersteres färbt aus braunroter Küpe ein blaustichiges Violett.

Der Umstand, daß durch kurze Erwärmung des Dimethoxy-diamino-anthrachinons mit konz. Schwefelsäure eine partielle Verseifung erfolgt, wurde zur Darstellung des Mono-methyläthers des Chinizarins aus seinem Dimethyläther benutzt. Den Chinizarin-dimethyläther hat schon Lagodzinsky[1]) aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon darzustellen versucht. Den Ringschluß der gebildeten Dimethoxy-benzoyl-o-benzoesäure bewirkte er mit konz. Schwefelsäure und erhielt eine Substanz vom Schmp. 143°, die sich aber in heißen Alkalien löste. Es muß sich hier um den durch partielle Verseifung gebildeten, aber noch unreinen Mono-methyläther des Chinizarins gehandelt haben. Das 1-Oxy-4-methoxy-anthrachinon schmilzt bei 168° (Formel VI).



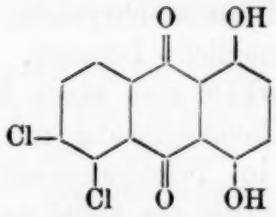
Außer durch partielle Verseifung wurde der Chinizarin-mono-methyläther aus dem 1,4-Chlormethoxy-anthrachinon

[1]) Ber. 28, 117 (1895).

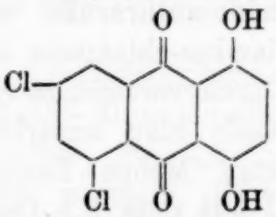
durch Ersatz des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe mit Hilfe von methylalkoholischem Kali erhalten.

Von weiteren Derivaten des Chinizarins wurden in Fortsetzung der Arbeit (Dies. Journ. (2) **126**, 250 [1930]) zwei weitere Dichlorchinizarine hergestellt. Aus 3,4-, bzw. 3,5-Dichlorphthalsäureanhydrid und Hydrochinon wurde in der Kochsalz–Aluminiumchlorid-Schmelze das 5,6- und 5,7-Dichlorchinizarin (Formel VII und VIII) und aus 3-Chlorphthalsäureanhydrid und Hydrochinon in gleicher Weise das 5-Chlorchinizarin gewonnen.

VII

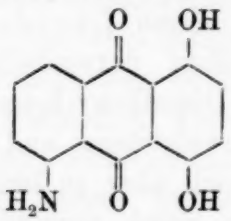


VIII

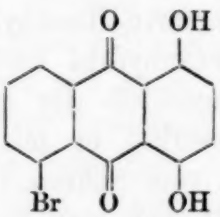


Der 5-Chlorchinizarin-dimethyläther wurde mit p-Toluolsulfamid umgesetzt und über das 5-p-Toluolsulfamido-1,4-dimethoxy-anthrachinon das 5-Amino-1,4-dimethoxy-anthrachinon und schließlich das 5-Amino-chinizarin (Formel IX) erhalten. Dieses ergab durch Ersatz der Aminogruppe durch Brom das 5-Brom-chinizarin (Formel X).

IX



X



Übersicht der heteronuklearen Mono- und Di-chlor-chinizarine und Monobrom-chinizarine.

Stellung der Chloratome	Farbe	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt d. Peracetats	Schmelzpunkt d. Permethyläthers	Farbe der Lösung in Alkali	Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure	Literatur Schmelzp.
5	rot	243°	205°	208°	violettstichig blau	eosinrot	240°
6	rot	188°	213°	168,5°	rotviolett	carminrot	—
5, 6	leuchtend rot	239°	170°	—	blau	violettstichig rot	208°

Fortsetzung der Tabelle

Stellung der Chlor-atome	Farbe	Schmelz-punkt	Schmelzpunkt d. Per-acetats	Schmelzpunkt d. Per-methyl-äthers	Farbe der Lösung in Alkali	Farbe der Lösung in konz. Schwefel-säure	Literatur Schmelzp.
5, 7	rot	231—232°	—	—	blau-violett	eosinrot	—
5, 8	braunrot	275,5°	180°	313,5°	blau	rotviolett	266°
6, 7	rot	295,5°	—	239°	violett	eosinrot	288°
der Brom-atome							
5	rot	212°	—	—	violett-stichig blau	carminrot	—
6	ziegelrot	185,5°	220,5°	176,5°	blau-violett	carmoisin-rot	—

Experimenteller Teil

(Mit Herbert Hartisch)

1,4-Dimethoxy-5,8-di-p-toluolsulfamido-anthrachinon (Formel II)

20 g 1,4-Dimethoxy-5,8-dichlor-chinizarin[1]) werden mit 40 g p-Toluolsulfamid und 24 g frisch geschmolzenem Natriumacetat innig verrieben und mit 60 ccm destilliertem Nitrobenzol und einer Spur Kupferacetat im Ölbad auf 200 bis 210° erhitzt. Nach 4 Stunden wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Alkohol verrieben, um noch anhaftendes Nitrobenzol zu entfernen, abermals filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus Chlorbenzol rote Krystalle vom Schmp. 275°. Die Ausbeute an rohem Toluolsulfamidoderivat beträgt 85% der Theorie. Es löst sich in konz. Schwefelsäure unter Verseifung zum Diaminodimethoxy-anthrachinon mit blauer Farbe. In Lauge löslich mit gelbroter Farbe.

[1]) Dies. Journ. **126**, 250 (1930).

0,4320 g Subst.: 18,7 ccm N (22°, 740 mm). — 0,3150 g Subst.: 0,2409 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{26}O_9N_2S_2$ (606)	Ber. N 4,78	S 10,56
	Gef. „ 4,75	„ 10,5

1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-anthrachinon (Formel III)

10 g Toluolsulfamidderivat werden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die blaue Lösung läßt man eine $^3/_4$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt sodann in etwa 5 Liter Wasser. Nach einiger Zeit fällt das Diamin in prächtig violett-schwarzen Krystallen mit grünlichem Oberflächenschimmer aus. Von diesen wird abfiltriert und mit Wasser gründlich ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie. Zur Analyse wird das Diamino-dimethoxy-anthrachinon aus Eisessig umkrystallisiert, von dem es sehr leicht aufgenommen wird. Die stark verdünnte Lösung ist rein blau, die konzentriertere violett. Die Substanz ist etwas in Wasser löslich mit rotstichig-violetter Farbe. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 250°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv blau.

0,2100 g Subst.: 17,3 ccm N (20°, 738 mm). — 0,2900 g Subst.: 0,4498 g AgJ.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ (298,1)	Ber. N 9,4	OCH_3 20,8
	Gef. „ 9,1	„ 20,5

5,8-Diamino-chinizarin (Formel IV)

5 g 1,4-Dimethoxy-5,8-diamino-anthrachinon werden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Ölbad 2 Stunden auf 120° erhitzt. Die zuerst blaue Lösung färbt sich nach kurzer Zeit rot. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser aus und filtriert vom braunvioletten Niederschlag ab. Aus Xylol, in dem es sich mit rotvioletter Farbe löst, umkrystallisiert erhält man glänzende braunviolette Krystalle. Am besten wird die Substanz aus Nitrobenzol krystallisiert, in dem es in der Hitze gut löslich ist. Die stark verdünnten Lösungen der Substanz sind rein blau, die konzentrierteren violett. Das 5,8-Diamino-chinizarin schmilzt noch nicht bei 300°. Es löst sich in Lauge mit rein blauer, in konz. Schwefelsäure mit

roter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in violettrot mit starker Fluorescenz umschlägt.

0,2540 g Subst.: 23,9 ccm N (20°, 738 mm). — 0,1512 g Subst.: 0,3443 CO_2, 0,0527 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ (270)	Ber. C 62,2	H 3,7	N 10,4
	Gef. „ 62,1	„ 3,9	„ 10,4

1,4-Dimethoxy-5,8-dibenzoyl-diamino-anthrachinon

1 g Diamino-dimethoxy-anthrachinon wird in 10 g Trichlorbenzol gelöst und nach Zugabe von 1 g Benzoylchlorid 1 Stunde auf 160° im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen Dibenzoylderivat filtriert, mit Benzol gewaschen und aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Feine, rotbraune Nadeln, mäßig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und geht beim Erwärmen, wohl infolge Verseifung, über blau in rot über.

4,216 mg Subst.: 0,207 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{30}H_{22}O_6N_2$	Ber. N 5,53	Gef. N 5,4

1,4-Dimethoxy-5,8-diacetyl-diamino-anthrachinon

1 g Diamino-dimethoxy-anthrachinon wird in 10 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 g Natriumacetat 2 Stunden gekocht. Aus Nitrobenzol braunrote Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün; sie wird beim Erwärmen blau und schließlich rot.

5,8-Dibenzoyl-diamino-chinizarin

Eine Lösung von 1 g Diamino-chinizarin und 1,1 g Benzoylchlorid in 10 g Trichlorbenzol wird 1 Stunde lang im Ölbad bei 160° gehalten. Sodann wird mit Benzol versetzt und das ausgefallene Dibenzoylderivat abfiltriert, mit Benzol und Alkohol gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Glänzende braunviolette Nadeln vom Schmp. 284—285°. Es ist in den üblichen Mitteln leichter löslich als sein Dimethyläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und geht beim Erwärmen über blau in rot über. Die Lösung in Alkalien ist grünstichig-blau.

0,2002 g Subst.: 10,3 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{29}H_{18}O_6N_2$ (478) Ber. N 5,8 Gef. N 5,7

Chinizarin-mono-methyläther

5 g Chinizarin-dimethyläther[1]) werden bei gewöhnlicher Temperatur in 10 g konz. Schwefelsäure gelöst und sodann 10 Minuten im Ölbad auf 110° erhitzt. Man gießt sofort in Wasser, filtriert und wäscht den Rückstand gut mit Wasser aus. Dann versetzt man mit verdünnter Kalilauge und digeriert einige Zeit auf dem Wasserbad. Der durch partielle Verseifung gebildete Mono-methyläther geht mit violettroter Farbe in Lösung. Aus dem Filtrat wird der Monomethyläther durch Säure frei gemacht. Aus Alkohol krystallisiert der Äther in orangefarbigen Nadeln, die bei 167—168° schmelzen. Er gibt beim Kochen mit Barytwasser einen löslichen, violettstichig-roten Bariumlack. Die gleiche Farbe zeigt seine Lösung in heißen Alkalien. In konz. Schwefelsäure eosinrot.

0,0208 g Subst.: 0,0541 g CO_2, 0,0072 g H_2O. — 0,1852 g Subst.: 0,1722 g AgJ.

$C_{15}H_{10}O_4$ (254)	Ber. C 70,9	H 3,9	OCH_3 12,2
	Gef. „ 71,. .	„ 3,8	„ 12,3

Synthese des Chinizarin-mono-methyläthers

1-Oxy-4-chloranthrachinon: In eine Schmelze von 125 g Aluminiumchlorid und 25 g Kochsalz wird ein Gemisch von 15 g Phthalsäureanhydrid und 13 g p-Chlorphenol bei 200 bis 220° eingetragen und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Zersetzen und Auskochen mit Salzsäure wird der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 193—194°. Ausbeute 70% der Theorie.

1-Methoxy-4-chlor-anthrachinon: 13,5 g 1-Oxy-4-chloranthrachinon und 14 g p-Toluolsulfosäuremethylester werden in 280 g Globol unter Zusatz von 6 g entwässertem Kaliumcarbonat 8—9 Stunden auf 170° erhitzt. Das Globol wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand umkrystallisiert. Gut löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, daraus gelbe Nadeln vom Schmp. 168°.

[1]) Ann. Chem. 462, 72 (1928).

0,1693 g Subst.: 0,1473 g AgJ.

$C_{15}H_9O_3Cl$ (272,5) Ber. OCH_3 11,37 Gef. OCH_3 11,5

1-Oxy-4-methoxy-anthrachinon: 5 g 1-Methoxy-4-chlor-anthrachinon werden mit einer Lösung von 2,5 g Natrium in 75 ccm Methylalkohol 12 Stunden auf 110° erhitzt. Sodann wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und aus dem Filtrat das Oxy-methoxy-anthrachinon mit Säure ausgefällt. Aus Benzol und Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 166—167°. Die Substanz stimmt in allen ihren Eigenschaften mit dem durch partielle Verseifung des Chinizarin-dimethyläthers erhaltenen Mono-methyläther überein.

5,6-Dichlor-chinizarin (Formel VII)

In eine Schmelze von 30 g Aluminiumchlorid und 6 g Kochsalz wird bei 200—220° ein Gemisch von 5 g 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid und 2,5 g Hydrochinon unter Rühren eingetragen und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze wird mit Salzsäure zersetzt und aufgekocht. Mäßig löslich in Xylol, aus Eisessig leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 239°. (Literatur 208°). Die Lösung in Alkalien ist rein blau, in konz. Schwefelsäure violettstichig-rot.

0,1953 g Subst.: 0,1800 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$ (309) Ber. Cl 22,9 Gef. Cl 22,8

Die Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben bei 170° schmelzenden Nadeln.

5,7-Dichlor-chinizarin (Formel VIII)

3,6 g 3,5-Dichlor-phthalsäureanhydrid[1]) werden mit 1,8 g Hydrochinon gut verrieben und unter Rühren bei 200—220° in eine Schmelze von 20 g Aluminiumchlorid und 4 g Natriumchlorid langsam eingetragen. Nach 40 Minuten wird die zerkleinerte Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und von den abgeschiedenen roten Flocken filtriert. Leicht löslich in Xylol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Rote Nadeln, die bei 231—232° schmelzen. Die Lösung in Alkalien ist blauviolett, in konz. Schwefelsäure eosinrot.

[1]) Über eine bequeme Darstellungsweise der 3,5-Dichlor-phthalsäure wird an anderer Stelle berichtet.

0,1667 g Subst.: 0,1543 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$ (309) Ber. Cl 22,9 Gef. Cl 22,9

5-Chlor-chinizarin

In eine Schmelze von 100 g Aluminiumchlorid und 20 g Kochsalz trägt man unter gutem Rühren bei 200—220° ein Gemisch von 18,5 g 3-Chlor-phthalsäureanhydrid und 11 g Hydrochinon ein. Man hält bei dieser Temperatur 40—50 Minuten. Die zerkleinerte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus Xylol krystallisiert. Schmp. 243°. Rote Krystalle, die sich in Lauge violettstichig-blau, in konz. Schwefelsäure eosinrot lösen.

0,1601 g Subst.: 0,0830 g AgCl.

$C_{14}H_7O_4Cl$ (274,5) Ber. Cl 12,9 Gef. Cl 12,8

5-Chlor-diacetyl-chinizarin, durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, fällt aus Alkohol in gelben Nadeln aus. Schmp. 205°. Wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte verseift.

1,4-Dimethoxy-5-chlor-anthrachinon

21 g 5-Chlor-chinizarin und 42 g p-Toluolsulfosäuremethylester werden unter Zusatz von 10 g Kaliumcarbonat in 420 g Globol 8 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf abgetrieben. Der zurückbleibende Dimethyläther ist gut löslich in Toluol. Orangegelbe Krystalle, die bei 208° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0,1118 g Subst.: 0,1752 g AgJ.

$C_{16}H_{11}O_4Cl$ (302,5) Ber. OCH_3 20,5 Gef. OCH_3 20,7

1,4-Dimethoxy-5-p-toluolsulfamido-anthrachinon

9 g 1,4-Dimethoxy-5-chlor-anthrachinon, 10 g p-Toluolsulfamid, 5 g Natriumacetat und eine Spur Kupferacetat werden in 28 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol 5 Stunden lang unter Rückfluß auf 200—210° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie üblich. Das Sulfamid ist leicht löslich in Chlorbenzol und Eisessig. Daraus orangefarbene Nadeln, die bei 197° schmelzen.

0,2513 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{23}H_{19}O_6NS$ (437,15) Ber. N 3,2 Gef. N 3,4

1,4-Dimethoxy-5-amino-anthrachinon

7 g 1,4-Dimethoxy-5-p-toluolsulfamido-anthrachinon werden in 35 g konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und läßt noch eine $^3/_4$ Stunde lang stehen. Hierauf gießt man in Wasser, filtriert und wäscht gut mit Wasser aus. Gut löslich in Eisessig, weniger in Toluol. Orangerote Nadeln vom Schmp. 242—243°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

0,2709 g Subst.: 11,5 ccm N (20°, 738 mm). — 0,0932 g Subst.: 0,1530 g AgJ.

$C_{16}H_{13}O_4N$ (283,1) Ber. N 4,9 OCH_3 21,9
Gef. „ 4,7 „ 21,7

5-Amino-chinizarin (Formel IX)

4 g 1,4-Dimethoxy-5-amino-anthrachinon werden mit 40 g konz. Schwefelsäure 2 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser und krystallisiert aus Toluol. Leicht löslich in Eisessig und Toluol, mäßig löslich in Benzol. Braunrote Krystalle, die bei 212—213° schmelzen. Die Lösung in Lauge ist rotviolett, in konz. Schwefelsäure carminrot.

0,1976 g Subst.: 9,5 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{14}H_9O_4N$ (255) Ber. N 5,5 Gef. N 5,3

5-Anilino-chinizarin

8,8 g 5-Chlorchinizarin, 25 g Anilin, 5 g Natriumacetat werden unter Rühren 6 Stunden auf 170° erhitzt. Die noch warme Lösung wird mit Alkohol versetzt und filtriert. Hierauf wird mit Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Schwarzviolette Krystalle vom Schmp. 223°. Löst sich in Alkalien mit rein blauer, in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig-roter Farbe.

3,485 mg Subst.: 0,13 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{20}H_{13}O_4N$ (331) Ber. N 4,2 Gef. N 4,1

5-Brom-chinizarin

2,6 g 5-Amino-chinizarin werden in 130 ccm Eisessig gelöst und 1,3 g konz. Schwefelsäure zugegeben. Man stellt in Eiswasser und gibt langsam 7 g Amylnitrit dazu. Schließlich rührt man noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Turbine und trägt hierauf die Diazoverbindung in eine Lösung von Kupferbromür in konz. Bromwasserstoffsäure ein. Dann erhöht man langsam die Temperatur und kocht bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Nach dem Erkalten wird von den ausgeschiedenen Krystallen filtriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 212°. Löslich in Alkalien mit violettstichig-blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit carminroter.

0,2754 g Subst.: 0,1625 g AgBr.

$C_{14}H_7O_4Br$ (319) Ber. Br 25,08 Gef. Br 25,1

Zur selben Verbindung kondensiert sich 3-Brom-phthalsäureanhydrid mit Hydrochinon in der Kochsalz-Aluminiumchloridschmelze, analog wie bei der Kondensation von 4-Chlorphthalsäureanhydrid[1]) mit Hydrochinon angegeben.

---

[1]) Dies. Journ. **126**, 250 (1930).

Aus dem Laboratorium für organische Chemie am Chemischen Butlerow-Institut zu Kasan

Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure

(I. Mitteilung)

Die Äthylester, ihre Darstellung und ihre Eigenschaften

Von **A. E. Arbusow** und **B. A. Arbusow**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 13. Februar 1931)

Unter den zahlreichen Säurederivaten des Phosphors beschäftigen die pyrophosphorige, Unterphosphor- und Pyrophosphorsäure, ihre Salze und organischen Derivate bereits seit langem die Aufmerksamkeit der Forscher. Trotz der zahlreichen der Unterphosphor- wie der Pyrophosphorsäure und in minderem Grade der pyrophosphorigen Säure gewidmeten Arbeiten darf jedoch die Konstitution dieser Säuren noch bei weitem nicht als feststehend gelten. Und in noch geringerem Grade sind Eigenschaften und Konstitution für die Ester der genannten Säuren erforscht.

In der vorliegenden Mitteilung sind die ersten Resultate unserer Untersuchungen dargelegt, die uns zu gleichzeitiger Darstellung der Äthylester der Unterphosphor- und Pyrophosphorsäure in chemisch reiner Form geführt haben, ebenso enthält sie die Beschreibung der Eigenschaften des zum erstenmal von uns dargestellten Äthylesters der pyrophosphorigen Säure.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der von uns gewonnenen Verbindungen widersprechen durchweg den bezüglichen Angaben in der Literatur. Die Nichtübereinstimmung ist so kraß, daß sie uns schließen läßt, kein einziger

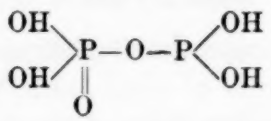
Forscher habe vor uns Unterphosphor- und Pyrophosphorsäureester in auch nur annähernd reiner Form unter den Händen gehabt. Ebenso läßt sie uns eine erneute Nachprüfung der Frage nach der Konstitution der Unterphosphor- und Pyrophosphorsäureester nötig erscheinen.

Die Unterphosphorsäure wurde 1792 von Pelletier[1]) entdeckt und zuerst von Dulong[2]) analysiert.

Salzer[3]), der die Unterphosphorsäure und ihre Salze eingehender erforscht hatte, legte ihr ursprünglich eine Konstitution mit vierwertigem Phosphor bei:

$$O{=}P(OH)_2.$$

Später änderte er seine Ansicht und kam zum Schluß, daß der Unterphosphorsäure eine nichtsymmetrische Formel mit drei- und fünfwertigen Atomen Phosphor zukomme:



In diesem Falle kann man sich die Unterphosphorsäure als Produkt der Wasserabspaltung von der Molekel der Phosphor- und phosphorigen Säure, letzterer mit drei Hydroxylgruppen, vorstellen.

1906 schrieben A. Rosenheim, W. Stadler und F. Jacobson[4]) auf Grund der Bestimmung des Molekulargewichtes des von ihnen dargestellten Äthyl- und Methylesters der Unterphosphorsäure in nichtwäßrigen Lösungen den Unterphosphorsäureestern wie auch der Säure selbst die Salzerschen Formeln mit vierwertigem Phosphor zu:

$$O{=}P(OR)_2.$$

Diese Aufstellungen fanden ihre Bestätigung in einer Reihe späterer Arbeiten von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern[5]),

---

[1]) Pelletier, Ann. Chim. Phys. **2**, 447 (1796).

[2]) Dulong, Ann. Chim. Phys. **2**, 141 (1796).

[3]) Salzer, Lieb. Ann. **187**, 322 (1877); **194**, 28 (1878); **211**, 1 (1882); **232**, 114, 271 (1885).

[4]) A. Rosenheim, Stadler u. Jacobson, Ber. **39**, 2837 (1906).

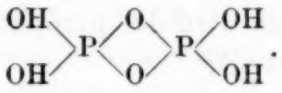
[5]) A. Rosenheim u. M. Pritz, Ber. **41**, 2708 (1908); Rosenheim u. Pinsker, Ber. **43**, 2007 (1910).

allein eine von Parravano und Marini[1]) unternommene Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen der Unterphosphorsäure sowie die Untersuchungen Cornecs[2]), van Names[3]) u. a. zeigten, daß die Molekel der Unterphosphorsäure der Doppelformel, d. i. $H_4P_2O_6$ entspricht. Rosenheim und Pinsker[4]) erkannten nach Wiederholung der Parravano und Marinischen Versuche die Irrtümlichkeit ihrer früheren Ergebnisse an.

In seinen letzten Arbeiten gelangt A. Rosenheim[5]) bei erneuter Besprechung der Konstitution der Unterphosphorsäure und ihrer Ester zum Ergebnis, daß die Konstitution der Unterphosphorsäure von der ihrer Ester verschieden sei, wie sich das entsprechend für die phosphorige Säure, die schweflige Säure, die Stickstoffsäure und ihre Ester beobachten ließ. Das Molekulargewicht der Unterphosphorsäure entspreche der Formel $H_4P_2O_6$, das ihrer Ester der einfachen Formel Alk_2PO_3. Die Konstitution der Unterphosphorsäure bringt A. Rosenheim in dieser Arbeit im Geiste der Wernerschen Hypothese mit zwei durch Nebenvalenzen miteinander verbundenen Kernen PO_3 zum Ausdruck:

$$[O_3P \ldots PO_3]H_4.$$

Treadwell und Schwarzwald[6]) erteilen auf Grund elektrometrischer Titrierung der Unterphosphorsäure eine Formel mit zwei vierwertigen Atomen Phosphor zu:



Theoretisch sind auch andere Isomere denkbar.

Etwas einfacher liegen die Dinge bei der Aufstellung der Konstitutionsformeln für die Pyrophosphorsäure und ihrer Vollester.

---

[1]) Parravano u. Marini, Atti R. Acc. dei Lincei Roma (5) **15**, II, 203 (1906).

[2]) Cornec, Compt. rend. **150**, 108; **153**, 342.

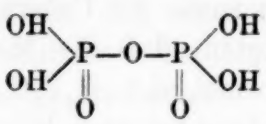
[3]) van Name, Journ. Ch. Soc. **113—114**, ii, 108 (1907).

[4]) A. a. O.

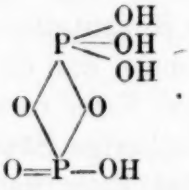
[5]) A. Rosenheim, Zs. f. phys. Chem. Abt. A **139**, 1219 (1928).

[6]) Treadwell u. Schwarzwald, Chem. Zentralbl. **1928**, II, S. 1991.

Gewöhnlich wird als symmetrische Formel der Pyrophosphorsäure angenommen[1]):



D. Balarew[2]) schreibt auf Grund seiner Untersuchungen der Pyrophosphorsäure und ihren Derivaten die nichtsymmetrische Formel zu:



A. Rosenheim und Schapiro[3]) geben der Pyrophosphorsäure eine Formel im Geiste der Wernerschen Hypothese:

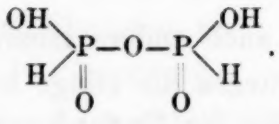
$$[O_3P \ldots O \ldots PO_3]H_4 .$$

Für die Konstitution der pyrophosphorigen Säure enthält die Literatur nur sehr wenige Angaben.

Entdeckt und teilweise zuerst erforscht wurde die pyrophosphorige Säure von Amat.[4])

Auger[5]) stellte sie in krystallinischer Form dar.

Auf Grund ihrer Entstehung aus phosphoriger Säure oder deren Salzen sowie ihres Überganges in phosphorige Säure unter Wassereinwirkung wird der pyrophosphorigen Säure nachstehende Formel zuerteilt:



Hierzu bemerken wir, daß theoretisch ebenso, wie es für

---

[1]) A. a. O.

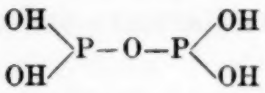
[2]) D. Balarew, Zs. f. anorg. Chem. 88, 133 (1914); 99, 190 (1917); 118, 123 (1921).

[3]) A. Rosenheim u. Schapiro, Zs. f. anorg. Chem. 129, 204 (1923).

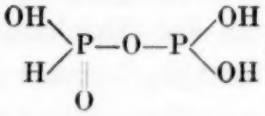
[4]) Amat, Compt. rend. 106, 1400; 108, 1056; Rammelsberg, Pogg. Ann. 131, 263, 359; 132, 481.

[5]) Auger, Compt. rend. 136, 814.

die phosphorige Säure der Fall ist, auch ein anderes Isomer denkbar ist:



Auch eine gemischte Formel ist möglich:



Alles hinsichtlich der Konstitution der besprochenen Phosphorsäuren Gesagte bezieht sich so gut wie ganz auf ihre organischen Derivate, vor allem auf die Ester.

Vollester der Unterphosphorsäure sind zuerst von Sänger[1]) durch Einwirkung von Alkyljodid auf die Silbersalze der Unterphosphorsäure erzielt worden. Nach seiner Beschreibung stellten die Ester dicke undestillierbare Flüssigkeiten dar, in denen AgJ leicht löslich war. Nach dem gleichen Verfahren wurden die Methyl- und Äthylester der Unterphosphorsäure von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern[2]) gewonnen; sie stellten gleichfalls dicke Flüssigkeiten dar, die sich im Hochvakuum nicht destillieren und nur schwer reinigen ließen.

Der Äthylester oxydiert, sich den Angaben von Rosenheim und Pritz[3]) zufolge, außerordentlich leicht durch den Sauerstoff der Luft zu Pyrophosphorsäureester. Nach Rosenheims Versuchen entspricht das Molekulargewicht dieser Ester, wie oben angegeben, der Formel $O:P(OC_2H_5)_2$.

Ein Versuch, Unterphosphorsäure-Vollester auf anderem Wege zu gewinnen, ist jüngst von T. Milobedzki und J. Walczynska[4]) unternommen worden.

T. Milobedzki ging aus von diäthylphosphorigsaurem Natrium und Diäthylphosphorsäure-Chloranhydrid

$$(RO)_2PONa + ClP(O)(OR)_2 = NaCl + (RO)_4P_2O_2$$

sowie von Dimenthylphosphorigsäure-Chloranhydrid und Dimenthylphosphorsäurenatronsalz

$$(RO)_2PCl + NaO(O)P(OR)_2 = NaCl + (RO)_4P_2O_2,$$

---

[1]) Sänger, Lieb. Ann. 232, 1.
[2]) Rosenheim, Stadler, Jacobson, a. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) T. Milobedzki u. J. Walczynska, Roczn. Chemji 8, 486 (1928).

es gelang ihm aber nicht, das Reaktionsprodukt im Vakuum zu destillieren, da Zersetzung unter Bildung von diäthylphosphoriger Säure Metaphosphorsäure und anderer Produkte erfolgte.

T. Milobedzkis Versuch der Gewinnung von Unterphosphorsäurementhylester führte lediglich zur Darstellung der Unterphosphorsäure selbst nach der Gleichung

$$(C_{10}H_{19}O)_2PCl + NaOP(O)(OC_{10}H_{19})_2 = NaCl + 4\,C_{10}H_{18} + H_4P_2O_6\,.$$

Aus der Bildung von Unterphosphorsäure in der angegebenen Reaktion zieht T. Milobedzki den Schluß, daß den Estern der Unterphosphorsäure die Doppelformel $(RO)_4P_2O_2$ zukomme. Die Konstitution der Unterphosphorsäure sei eine offene Frage:

$$(\overset{III}{O}H_2)\overset{V}{P}OP(O)(OH)_2 \quad \text{oder} \quad (OH)_2\overset{V}{P}(O)-(O)\overset{V}{P}(OH)_2\,.$$

Vollester der Pyrophosphorsäure erzielte Clermont[1]) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz der Pyrophosphorsäure und erhielt dicke, ölige Flüssigkeiten, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen.

Gleicherweise erhielt Cavallier[2]) aus dem Ag-Pyrophosphat- und Alkyljodiden Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Isopropyl-, Butyl-, Amyl- und Allylester ebenfalls in Form nichtdestillierbarer Flüssigkeiten.

Rosenheim und Pritz[3]) wiederholten Clermonts Versuche und fanden, daß die Molekulargewichte des Methyl- und des Äthylesters der Pyrophosphorsäure in wasserfreien Lösungen der Formel $(RO)_4P_2O_3$ entsprachen.

Pyrophosphorsäureäthyl- und Pyrophosphorsäuremethylester wurde von D. Balarew[4]) dargestellt, ohne daß er ihre physikalischen Konstanten angibt. Später führte Balarew[5]) Pyrophosphorsäureäthylester durch Äthylmetaphosphateinwirkung in Phosphorsäureäthylester über. Zur Erhärtung dessen, daß er Ester dargestellt habe, führt Balarew als einziges Argument die Bestimmung des Molekulargewichtes an.

---

[1]) Clermont, Ann. de chimie **91**, 375 (1854).
[2]) Cavallier, Compt. rend. **142**, 885.
[3]) A. a. O.
[4]) D. Balarew, a. a. O.
[5]) D. Balarew, Zs. f. anorg. Chem. **99**, 191.

Ester der pyrophosphorigen Säure sind nicht bekannt. Das einzige organische Derivat der pyrophosphorigen Säure, die acetylpyrophosphorige Säure, wurde von N. A. Menschutkin[1]) dargestellt.

Auf das Gesagte beschränken sich in Kürze die Literaturbefunde hinsichtlich der Vollester der Unterphosphor-, pyrophosphorigen und Pyrophosphorsäure.

Vorliegende Untersuchung[2]) steht in Zusammenhang mit der von uns veröffentlichten Mitteilung über die Darstellung freier Radikale der Triarylmethylreihe, die, wie wir zeigten, sich nach der Gleichung ergeben:

$$(C_6H_5)_3CBr + NaOP(OC_2H_5)_2 = NaBr + (C_6H_5)_3C''' + PO(OC_2H_5)_2 .$$

Unsere Versuche, das Schicksal des den Phosphor betreffenden Teils dieser interessanten Reaktion zu verfolgen, die, wie man sieht, ihrem Bestand nach Unterphosphorsäure-Vollester (in monomerer oder dimerer Form) darstellt, blieben ohne bestimmtes Ergebnis.

Darauf wandten wir uns, um die Verbindung $PO(OC_2H_5)_2$ oder $[PO(OC_2H_5)_2]_2$ darzustellen, der Einwirkung von Brom auf diäthyphosphoriges Natrium zu. Die Annahme schien berechtigt, daß die Reaktion nach der Gleichung verlaufen werde:

$$(C_2H_5O)_2PONa + Br = NaBr + (C_2H_5O)_2PO .$$

Allein gleich die ersten, in Trockenätherlösung ausgeführten Versuche zeigten, daß die Reaktion zwischen dem diäthylphosphorigen Natrium und dem Brom überaus kompliziert verläuft und zu einer ganzen Reihe von in Äther löslichen und unlöslichen Produkten führt.

Die interessantesten Resultate, die uns die Bildung von Unterphosphorsäure-, Pyrophosphorigsäure- und Pyrophosphorsäureestern nebeneinander erbrachte, wurden unter Bromeinwirkung auf diäthylphosphoriges Natrium in Ligroin erzielt.

Die Fraktionierung der in Ligroin löslichen Reaktionsprodukte erfolgte im Hochvakuum (2—3 mm) in einem Kolben der in unserem Laboratorium gebräuchlichen Konstruktion

---

[1]) N. A. Menschutkin, Jahresber. d. Chemie 328 (1864); Compt. rend. 59, 295; Bull. Soc. Chim. (2) II, 122, 241.

[2]) A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow, Ber. 62, 1871 (1929).

(vgl. Fig. 1). Bei den ersten Versuchen, bei denen wir von 50 g diäthylphosphoriger Säure ausgegangen waren, konnten wir uns im komplizierten Gemisch der Reaktionsprodukte nicht zurechtfinden. Die Sachlage begann sich erst zu klären, als größere Mengen (nicht unter 100 g) diäthylphosphorige Säure in Reaktion genommen und die Fraktionierung in einem eigens konstruierten, stark dephlegmierenden Kolben (vgl. Fig. 2) bewerkstelligt wurde. Bei einem der Versuche wurden bei einer Ausgangsmenge von 250 g diäthylphosphoriger Säure 145 g flüssiger Produkte erzielt. Nach zahlreichen Fraktionierungen im Vakuum (2—3 mm) wurden nachstehende Substanzen abgetrennt (in % des Gewichtes der zur Verwendung gekommenen diäthylphosphorigen Säure):

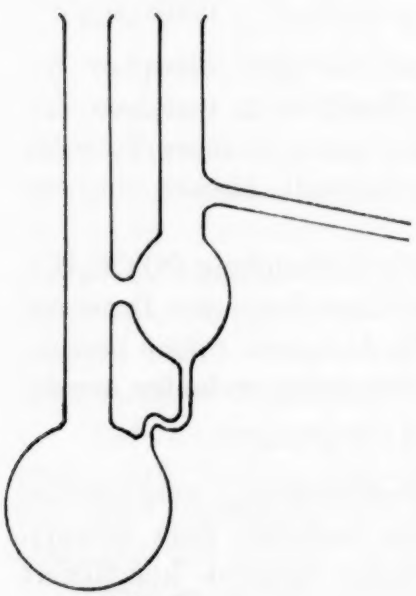


Fig. 1

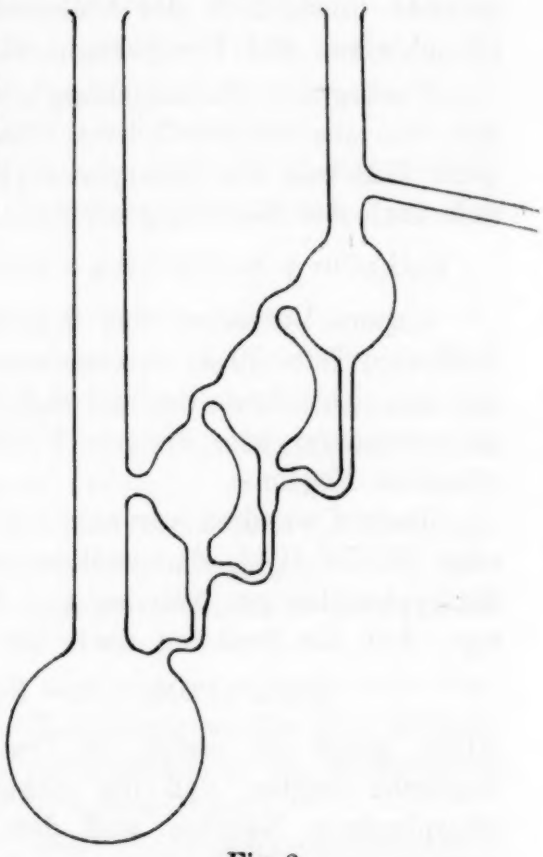


Fig. 2

	Siedepunkt	d_0^0	n_D^{20}	Gewicht in g	in %
1. Diäthylphosphorige Säure	51—52° (2 mm)	1,0909	1,4082	16,5	6,4
2. Triäthylphosphat . . .	77—78° (2 mm)	1,0891	1,4063	10	3,9
3. Tetraäthylpyrophosphit .	82—83° (2 mm)	1,0748	1,4322	4	1,6
4. Tetraäthylunterphosphat .	116—117° (2 mm)	1,1457	1,4284	42	15,8
5. Tetraäthylpyrophosphat .	144—145° (3 mm)	1,2040	1,4222	20	8,0

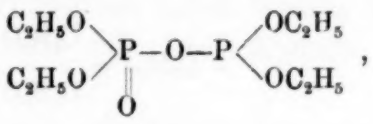
Eine Erklärung des komplizierten Reaktionsbildes werden wir versuchen, nachdem wir die wichtigsten Eigenschaften der drei letzten Reaktionsprodukte geschildert haben.

Das Hauptreaktionsprodukt ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, der von uns gesuchte Ester der Unterphosphorsäure.

Dieser stellt eine farb- und so gut wie geruchlose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die sich im Gegensatz zu früheren Untersuchungsbefunden im Hochvakuum ohne Anzeichen von Zersetzung fraktionieren läßt. Die in der Tabelle angegebenen Konstanten des Esters entsprechen ebenfalls nicht den Angaben der früheren Forscher.

Der Ester ist eine überaus reaktionsfähige Verbindung.

Seine Konstitution findet auf Grund seiner von uns erforschten Eigenschaften ihren Ausdruck in der Formel:



d. h. im Molekül dieses Esters ist ein Atom dreiwertigen Phosphors mit der gleichen Gruppenanordnung wie bei den Vollestern der phosphorigen Säure vorhanden.

Die wichtigsten der von uns beobachteten Reaktionen und Derivate sind:

1. Der Ester als Derivat des dreiwertigen Phosphors addiert ein Molekül Halogen (Brom, Jod); die Reaktion ist von starker Wärmeentwicklung begleitet.[1])

2. Der Ester löst unter Wärmeentwicklung Kupfermonohaloide. Gut charakteristische Verbindungen abzusondern gelang uns jedoch nicht. Von einer bei der Reaktion des Unterphosphorsäureesters mit Cu_2Br_2 abgeschiedenen krystallinischen Verbindung wird weiter unten die Rede sein.[2])

3. Der Ester addiert gleich den Vollestern der phosphorigen Säure[3]) ein Atom Schwefel, wobei er Monotiopyro-

---

[1]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys. Chem. Ges. **37**, 195 (1906); Chem. Zentralbl. **1906**, II, S. 748 u. 750.

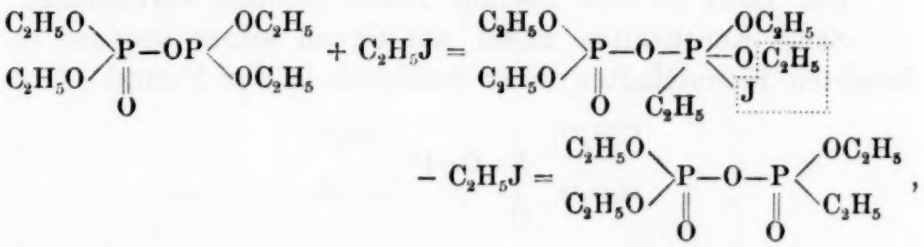
[2]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys. Chem. Ges. **37**, 293 (1906); Chem. Zentralbl. **1906**, II, S. 750.

[3]) P. Pistschimuka, Zs. d. russ. Phys. Ges. **44**, 1429 (1912); Chem. Zentralbl. **1913**, I, S. 1581.

phosphorsäureester ergibt. Dieser Ester stellt eine stark lichtbrechende Flüssigkeit dar mit Siedep. 147,5—148,5° (p = 3 mm), $d_0^0 = 1{,}2067$, $d_0^{20} = 1{,}1887$, $n_D^{20} = 1{,}4508$.

4. Der Ester löst unter Wärmeentwicklung frisch bereitetes AgJ, AgBr und AgCl. Charakterisierbare Verbindungen abzusondern gelang hier ebenfalls nicht.[1])

5. Bei Erhitzung des Esters mit Äthyljodid auf 140° während 2 Stunden erfolgt seine Isomerisation in ein Derivat mit zwei Atomen fünfwertigen Phosphors nach dem Schema, wie es bei den gleichen Estern der phosphorigen Säure zur Geltung kommt[2]):



d. h. es entsteht eine Anhydridform des sauren Triäthylphosphats und des sauren Äthylesters der Äthylphosphinsäure.

Dieses Isomere des Unterphosphoresters zeigt nachstehende Konstanten:

Siedep. 147—147,5° (p = 3 mm), $d_0^0 = 1{,}1808$, $d_D^{18,5} = 1{,}1539$,

$n_D^{20} = 1{,}4280$.

Die in Punkt 3, 4 und 5 beschriebenen Eigenschaften des Tetraäthylunterphosphats beweisen zur Genüge, daß die früheren Forscher wie Sänger und A. Rosenheim[3]) nebst Mitarbeitern den gesuchten Stoff nicht in auch nur annähernd reiner Form in Händen gehabt haben und auch unter den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen nicht gewonnen haben können.

Angenommen sogar, daß sich bei der Einwirkung des Äthyljodids (und der anderen Alkyljodide) auf das Silbersalz der Unterphosphorsäure tatsächlich Unterphosphorester ergab,

---

[1]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys. Ges. **45**, 79—81; Chem. Zentralbl. **1913**, II, S. 1394.

[2]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Chem. Ges. **45**, 687; Chem. Zentralbl. **1906**, II, S. 1639.

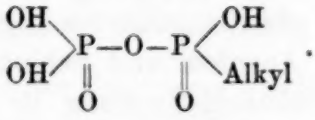
[3]) A. a. O.

so hätte er, wie oben gezeigt, einen beträchtlichen Teil des Jodsilbers aufgelöst haben müssen. Den Ester aus seiner Verbindung mit dem Jodsilber wieder herzustellen ist unmöglich und daher erreichte die Reinigung des Esters durch wiederholte Abscheidung des ausfallenden Jodsilbers nicht ihren Zweck.

Sollte sich aber auch der Ester nicht durchweg mit dem Jodsilber verbunden haben, so hätte doch die übriggebliebene Menge sich, wie unsere Versuche beweisen, in Gegenwart von überschüssigem Äthyljodid bei 100° (Sänger) zu einem erheblichen Teil unvermeidlich isomerisieren müssen.

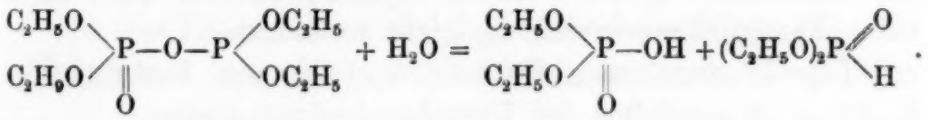
Sängers Versuche zur Verseifung der von ihm dargestellten Unterphosphorsäureester sprechen ebenfalls dafür, daß er es nicht mit Unterphosphorestern, sondern mit deren Isomeren zu tun hatte, denn wie in Punkt 5 gezeigt, zerfällt das Tetraäthylunterphosphat durch Wasser augenblicklich und vermag keine Derivate mit zwei Atomen Phosphor in der Molekel zu geben.

Die von Sänger erhaltenen Calcium- und Bariumsalze wiesen in ihrer Zusammensetzung stets Alkyle auf und das spricht ebenfalls bestimmt dafür, daß seine Salze den Säuren mit nachstehender Konstitution entsprachen:



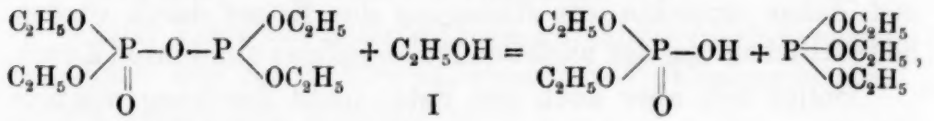
Wir hoffen, Sängers Versuche wiederholen, und die Zusammensetzung der von ihm erzielten Verbindungen genauer feststellen zu können.

6. Der Ester reagiert mit Wasser energisch, wobei er quantitativ in sauren Phosphorsäureester und diäthylphosphorige Säure zerfällt nach der Gleichung:



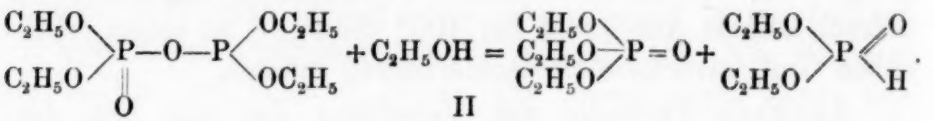
Diese Reaktion ist von sehr starker Wärmeentwicklung begleitet, so stieg beim Zufließenlassen von 0,67 g Wasser zu 10 g Ester die Temperatur des Gemisches im Laufe weniger Sekunden von Zimmertemperatur auf über 100°.

7. In gleicher Weise wie Wasser wirkt auf den Unterphosphorester absoluter Alkohol. Die Reaktion verläuft in zwei Richtungen, einmal nach der Gleichung:



I

sodann nach der Gleichung:



II

Nach Gleichung I reagieren 75%, nach Gleichung II 25% des Ausgangsmaterials. Die Reaktion ist ebenso wie die Wassereinwirkung von großer Wärmeentwicklung begleitet.

8. Endlich entspricht die Bestimmung des Molekulargewichtes mittels der ebullioskopischen Methode in Benzol und Äthylbromid gleichfalls der oben angegebenen Formel, nicht aber einem Monomer, wie aus den Rosenheimschen Versuchen hervorging. So wurden im Benzol 261, 263, 259, im Äthylbromid 247, 246, 253 (Theorie 274) gefunden.

Unsere Daten für die Molekulargewichtsbestimmung stehen ebenso, wie auch alle oben angeführten Eigenschaften, in vollem Widerspruch zu den Angaben und Schlußfolgerungen Rosenheims. Diese Nichtübereinstimmung ist zweifelsohne darauf zurückzuführen, daß Rosenheim anstatt Unterphosphorester ein Stoffgemisch mit unbekannter Zusammensetzung in Händen hatte, das bei den Analysen nur zufällig der Formel des Unterphosphoresters entsprach. Wir bemerken auch, daß wir uns in eigens angestellten Versuchen, den Angaben Rosenheims entgegen, davon überzeugten, daß der Unterphosphorester sich mit trockenem Sauerstoff schwer oxydiert, an der Luft aber unter Feuchtigkeitseinwirkung leicht verändert.

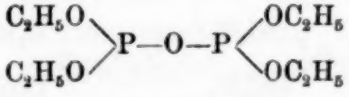
Das interessanteste Produkt der von uns beobachteten Reaktion ist zweifellos der Pyrophosphorigsäureester.

Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre ungemeine Reaktionsfähigkeit aus, wird durch viele Agentien leicht verändert und zerstört und daher nur in äußerst geringer Menge gewonnen.

Bei den ersten Versuchen gelang es uns, nur 2—3 g dieser Substanz abzusondern und es kostete Mühe, ihre Zusammensetzung zu bestimmen.[1]) Später nahmen wir jedoch wahr, daß die Ausbeute an pyrophosphorigem Ester stieg, wenn mit Brom auf diäthylphosphoriges Natrium in Gegenwart von diäthylphosphoriger Säure eingewirkt wurde. So wurden aus 210 g diäthylphosphoriger Säure 11,5 g vollkommen reiner pyrophosphoriger Ester gewonnen, was 5,5 % des Gewichts der zur Reaktion verwandten Säure ausmacht.

Das Tetraäthylpyrophosphit stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von unangenehm süßlichem, an den Phosphorigsäuremethylester und zugleich an den Phosphorigsäure-Isobutylester erinnernden Geruch dar. Die Konstanten des Esters sind in der Tabelle angegeben (vgl. S. 110). Der reine Ester läßt sich beim Wasserstrahlpumpenvakuum (12 mm) ohne Zersetzung destillieren.

Der Verbindung ist auf Grund ihrer beobachteten Eigenschaften eine symmetrische Konstitution mit 2 Atomen dreiwertigen Phosphors zuzusprechen, was in der Formel zum Ausdruck kommt:



Somit entspräche der Ester einer hypothetischen vierbasigen pyrophosphorigen Säure (vgl. S. 107).

Die wichtigsten der von uns beobachteten Reaktionen und Derivate sind:

1. Der Ester oxydiert sich leicht durch Salpetersäure, wobei die Reaktion von gewaltiger Wärme- und Lichtentwicklung begleitet ist und in dieser Hinsicht an den Phosphorigsäuremethylester erinnert.[2])

2. Der Ester addiert energisch Jod in der Menge von etwa 2 Mol, wobei gegen Ende der Reaktion eine große Menge roten

---

[1]) Die Schwierigkeit der Abtrennung von pyrophosphorigem Ester in reiner Form ist hauptsächlich durch die Nähe seines Siedepunktes mit dem des Phosphorsäureesters verursacht, der bei der von uns beobachteten Reaktion stets nebenher gebildet wird (vgl. die Tabelle).

[2]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Chem. Ges. 38, 208 (1906).

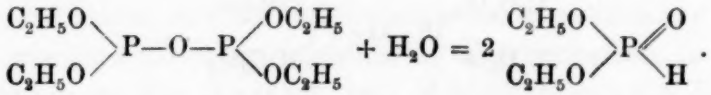
Phosphors ausgeschieden wird und beim Zufließenlassen von Wasser eine schwere Schicht auf den Boden des Probiergläschens ausfällt (Äthyljodid).

Ebenso addiert der Ester unter gewaltiger Wärmeentwicklung etwa 2 Mol Brom.

3. Der Ester reagiert als Derivat des dreiwertigen Phosphors energisch mit Kupfermonohaloide, wobei sich mit Leichtigkeit prächtig krystallisierende Verbindungen mit der Zusammensetzung $[(C_2H_5O)_2P]_2O.2CuHal(=Cl, Br, J)$ ergeben.

Die Darstellung von Cu-Doppelverbindungen mit der angegebenen Zusammensetzung spricht ausdrücklich dafür, daß im Bestande des Esters 2 Atome dreiwertigen Phosphors vorhanden sind, da es uns bei der Beobachtung derartiger Verbindungen von Kupferhaloidsalzen mit Phosphorigsäureestern der Form $P(OR)_3$ kein einziges Mal gelungen ist, Derivate des Typus $P(OR)_3 2CuHal$ zu erzielen.

4. Der Ester reagiert ungemein energisch mit Wasser, wobei er sich quantitativ in diäthylphosphorige Säure (als deren eigenartiges Anhydrid er erscheint) verwandelt, entsprechend der Gleichung:



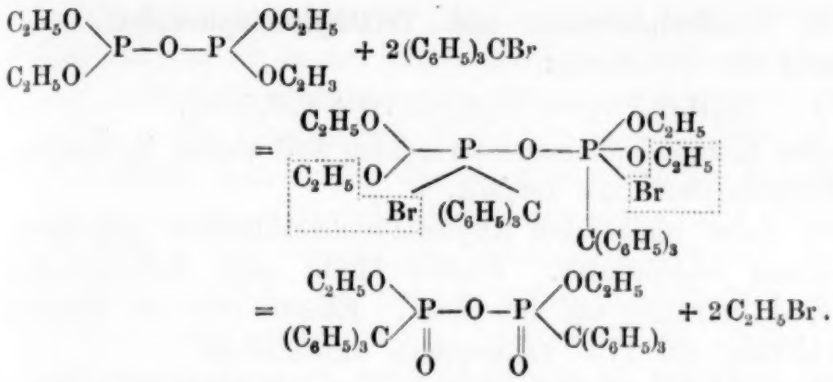
Bei dieser Reaktion entwickelt sich eine enorme Wärmemenge; so erreichte nach Hinzufügung von 0,25 g Wasser zu 3,3 g Ester (äquimolekulare Menge) die Temperatur des Reaktionsgemisches in einigen Sekunden 150°.[1])

Um uns von der bei dieser Reaktion sich entwickelnden Energiemenge einen Begriff machen zu können, ließen wir 0,25 g Wasser auf die äquivalente Menge Schwefelsäuremonohydrat einwirken; dabei stieg die Temperatur auf 78°.

5. Der Ester reagiert mit Triphenylbrommethan beim Erhitzen unter Entwicklung von Äthylbromid und Bildung von Triphenylmethylpyrophosphinsäureäthylester nach dem folgenden Schema:

---

[1]) Auch hier liegt eine gewisse Analogie mit dem Phosphorigsäuremethylester vor.



Die Überführung von Triphenylmethylpyrophosphinsäureester in reine Form gelang nicht, nach seiner Verseifung mit schwacher Salzsäure im ungeschmolzenen Rohr bei 200° wurde jedoch Triphenylmethylphosphinsäure in einer Menge erhalten, die jener Gleichung so gut wie ganz entsprach.

6. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in siedendem Benzol entspricht der oben angegebenen Formel. Gefunden M = 241 anstatt 258 der Theorie.

Das letzte von uns isolierte Produkt stellt den Pyrophosphorsäureäthylester dar. Dieser Ester bildet eine farblose, vollkommen geruchlose, ziemlich bewegliche, aber eine dichtere Konsistenz als der Unterphosphorester besitzende Flüssigkeit. Den Angaben von Clermont, Cavallier, Rosenheim, Balarew zuwider läßt sich der Ester im Hochvakuum ohne jegliche Anzeichen von Zersetzung destillieren und siedet konstant bei 144—145° (p = 3 mm). Das spezifische Gewicht des Esters unterscheidet sich ebenfalls stark von den Angaben Clermonts, Rosenheims u. a., wie nachstehender Vergleich zeigt:

Clermont	A. Rosenheim	A. u. B. Arbusow
$d_{17} = 1{,}172$	$d_{24} = 1{,}245$	$d_0^{18,5} = 1{,}1283$

Der Ester ist entsprechend Clermonts und entgegen A. Rosenheims Befunden mit Wasser vermischbar. Er läßt keine Additionsreaktionen erkennen; so addiert er kein Jod, obgleich er sich mit geringen Jodmengen färbt; doch reagiert er mit Brom.

Der Pyrophosphorester zerfällt übereinstimmend mit Balarews[1]) Befunden bei der Erhitzung auf 215° fast quanti-

[1]) Balarew, Zs. f. anorg. Chem. **99**, 191 (1917).

tativ in Triäthylphosphat und Triäthylmetaphosphat, entsprechend der Gleichung:

$$[(C_2H_5O)_2PO]_2O = (C_2H_5O)_3P:O + C_2H_5OPO_2,$$

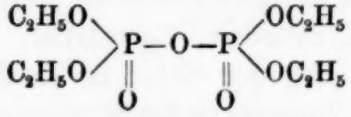
wobei der Metaphosphorsäureester zum Teil weiter in Äthylen und Metaphosphorsäure zerfällt.

Der Ester bleibt den Kupfermonohaloidsalzen gegenüber vollkommen reaktionslos. Wasser bleibt beim Erhitzen auf 170° ohne Wirkung auf den Ester. Ebenso läßt ihn Alkohol bei Erhitzung auf 170° vollkommen unbeeinflußt.

Einen Zerfall in Orthophosphor- und Metaphosphorsäureester haben wir jedoch entgegen Balarews Befunden auch bei Temperaturen unter 215° und sogar unter 209° beobachtet.

Unsere Versuche haben ebenfalls die von Balarew beschriebene Synthese des Pyrophosphoresters aus Orthophosphor- und Metaphosphorester unbestätigt gelassen. Beim Erhitzen eines Gemisches derselben bis auf 185—190° und darauf folgender Fraktionierung im Vakuum wurden die unveränderten Komponenten zurückgewonnen.

Alles Gesagte führt uns zum Schluß, daß, um die Eigenschaften des Esters zum Ausdruck zu bringen, nachstehende symmetrische Formel angenommen werden muß:

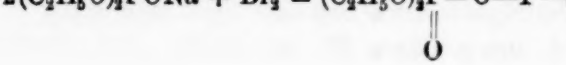


Die von Balarew für die Pyrophosphorsäure und ihre Ester vorgeschlagene asymmetrische Formel bleibt der weiteren Diskussion vorbehalten.

Alle angeführten Befunde für die Eigenschaften des Tetraäthylpyrophosphats lassen darauf schließen, daß die den früheren Forschern vorliegende Verbindung in höherem oder geringerem Grade von fremden Beimengungen verunreinigt war.

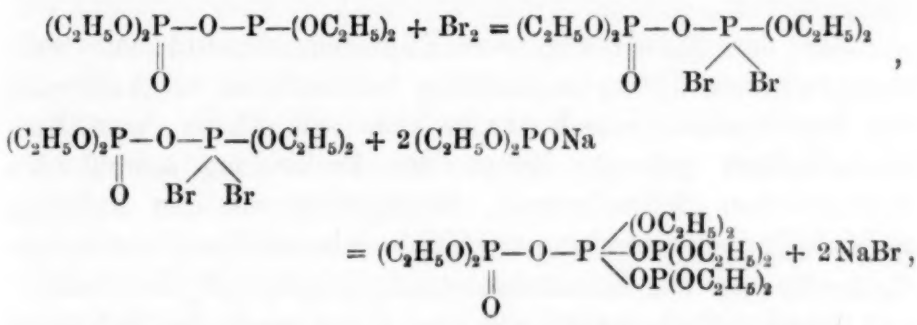
Das Gesamtschema der von uns beobachteten Reaktion des Broms auf das diäthylphosphorige Natrium kann folgendermaßen dargestellt werden.

Als erstes Reaktionsprodukt erscheint Unterphosphorsäureester nach der Gleichung:

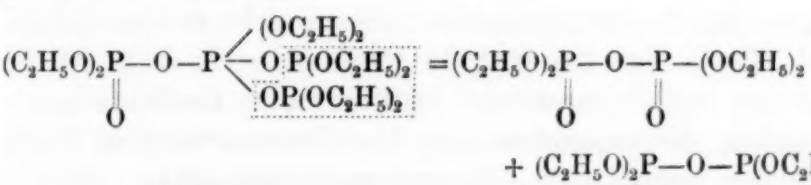


Berücksichtigt man die Tautomerie des diäthylphosphorigen Natriums, so ist in der ersten Reaktionsphase allerdings auch eine andere Konstitution des Unterphosphoresters gewissermaßen in der Peroxydform $(C_2H_5O)_2P—O—O—P(OC_2H_5)_2$ möglich. Zieht man ferner die stark ausgebildete Fähigkeit der sauerstoffhaltigen Phosphorderivate zu gleichzeitig verlaufenden Reduktions- und Oxydationsreaktionen in Betracht, so ist die Annahme möglich, daß der Unterphosphorester zum pyrophosphorigen Ester reduziert wird, wobei er die andere Molekel zu Pyrophosphorester oxydiert (hierzu ist vielleicht die hypothetische Peroxydform besonders geneigt).

Oder der Unterphosphorester mit asymmetrischer Konstitution reagiert mit dem Brom und dem diäthylphosphorigen Natrium weiter nach folgenden Gleichungen:



während letzteres Produkt in pyrophosphorigen und Pyrophosphorester zerfällt[1]):



Das letztere Schema hoffen wir durch besondere Versuche nachprüfen zu können, sobald wir über ein größeres Quantum Unterphosphorester verfügen.

Beide Schemata für die Verwandlung des Unterphosphoresters in pyrophosphorigen und Pyrophosphorester fordern

[1]) Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Brom auch mit dem entstandenen Pyrophosphorigsäureester reagiert, den es weiter in von uns nicht isolierte Verbindungen verwandelt.

Äquivalenz zwischen den beiden letzteren. Diese Äquivalenz haben wir jedoch beim Versuch nicht wahrgenommen. Das kann jedoch der Annahme des Schemas nicht im Wege stehen, da die Äquivalenz sowohl von der Bromwirkung wie vom Einfluß der Luftfeuchtigkeit, welch letztere man bei der Vielheit der Operationen und Fraktionierungen nur schwer ausschließen kann, beeinträchtigt wird.

Das Erscheinen der diäthylphosphorigen Säure unter den Reaktionsprodukten ist fraglos auf die oben erwähnte Einwirkung von Wasser auf den Ester der pyrophosphorigen wie der Unterphosphorsäure zurückzuführen.

Für die Möglichkeit der Verwandlung des Unterphosphoresters in pyrophosphorigen und Pyrophosphorester spricht unter anderem die Reaktion der Kupfermonohaloide auf den Unterphosphorester.

Bei der Einwirkung von Kupfermonobromid auf vollkommen reinen Unterphosphorester beobachteten wir Auflösung des Kupfersalzes, jedoch erwies sich eine kleine, zum Auskrystallisieren gelangte Menge der Verbindung sowohl den Eigenschaften (Schmelzpunkt, Mischprobe) wie den Analysen nach als Doppelverbindung von Kupfersalz mit Pyrophosphorigesäureester von der Zusammensetzung $[(C_2H_5O)_2P]_2O \cdot 2CuBr$.

Schwierigkeit macht vor der Hand noch die Erklärung der Herkunft des Triäthylphosphats, dessen Mengen bis zu 4% des Gewichtes der diäthylphosphorigen Säure ausmachen. Außerdem sind in dem genannten Schema nicht mit inbegriffen ein Teil der in den Lösemitteln löslichen, jedoch sogar im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbaren Produkte sowie die Produkte, die zusammen mit dem Bromnatrium in Form irgendwelcher komplizierten Komplexe zurückbleiben.

Immerhin erreicht die Menge der unlöslichen Produkte bei einigen Versuchen 50% des Gewichtes der in Verwendung genommenen diäthylphosphorigen Säure.

Alles das spricht dafür, daß der komplizierte Verlauf der in Rede stehenden Reaktion durchaus nicht als völlig geklärt gelten kann.

Versuche zur Einwirkung von Brom auf die Natronsalze der Homologen der diäthylphosphorigen Säure werden uns ohne Zweifel das Material liefern, das uns die Erklärung des

Ganges dieser interessanten Reaktion in erhöhtem Grade gestatten wird.

Solche Versuche sind mit dimethylphosphoriger Säure und mit dipropylphosphoriger Säure im Gange.

Experimenteller Teil

Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium in Ligroin

Versuch I. In einen Ballon (3 Liter) kamen 1,5 Liter Ligroin (Siedep. 70°) und 33 g Natrium in Drahtform. Durch einen Trichter werden langsam 210 g frisch destillierte diäthylphosphorige Säure (Überschuß gegenüber der Theorie 10 g) hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion kamen durch den Trichter, ohne die Lösung erkalten zu lassen, 114,8 g Brom tropfenweise hinzu. Das Brom wurde in kleinen Portionen (20—30 g) in den Trichter gefüllt und zur Hälfte mit Ligroin verdünnt.[1]) Jeder Tropfen Brom rief ein Knistern und Auseinanderspritzen der Flüssigkeit hervor. Der Ballon wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Nach Beendigung der Reaktion setzten sich das Bromnatrium und die anderen Salze auf dem Boden ab. Die klare Lösung wurde abgegossen, das Ligroin abdestilliert, das destillierte Ligroin von neuem in den Ballon gefüllt. Auf diese Weise ergaben sich nach fünf Extraktionen und anschließender Destillation des Ligroins im Vakuum 142,5 g Reaktionsprodukte (67,9% vom Gewicht der diäthylphosphorigen Säure).

Die Fraktionierung der Produkte geschah im Vakuum (2—3 mm) mit stark dephlegmierenden, eigens konstruiertem Kolben. Nach zwei Destillationen ergaben sich nachstehende Fraktionen:

	t^0	Gewicht	n_D^{20}
1	bis 65	18,0 g	1,410
2	65— 75	4,5 „	1,413
3	75— 84	4,0 „	1,419
4	84—108	21,0 „	1,429
5	108—140	35,0 „	1,430

[1]) Wird die gesamte Brommenge mit einem Male mit Ligroin verdünnt, so reagieren nach einiger Zeit die beiden Stoffe unter Bildung von Bromwasserstoff, was natürlich die Reaktion stört.

Im weiteren Verlauf wurden durch zahlreiche Fraktionierungen im Vakuum nachstehende Substanzen in reiner Form ausgeschieden:

1. Diäthylphosphorige Säure[1]):

Siedep. 51—52° (p = 2 mm), 71—72° (p = 11 mm), $d_0^0 = 1{,}0909$, $n_D^{20} = 1{,}4082$. Ausbeute 20 g = 9,05% der verwandten diäthylphosphorigen Säure.

2. Triäthylphosphat[2]):

Siedep. 77—78° (p = 2 mm), 98—99° (p = 13 mm), $d_0^0 = 1{,}0891$, $n_D^{20} = 1{,}4063$. Ausbeute 9 g oder 4,3%.

3. Tetraäthylpyrophosphit. Der Ester stellt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit mit unangenehm süßlichem Geruch, der an Phosphorigsäuremethylester erinnert, dar.

Siedep. 82—83° (p = 2 mm), 87—88° (p = 4 mm), 110—111° (p = 12 mm), $d_0^0 = 1{,}0748$, $n_D^{20} = 1{,}4322$. Ausbeute 11,5 g oder 5,5%.

0,1134 g Subst.: 0,1541 g CO_2, 0,0800 g H_2O. — 0,1845 g Subst.[3]): 0,1570 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_{20}P_2O_5$	Ber. C 37,21	H 7,75	P 24,03
	Gef. „ 37,06	„ 7,84	„ 23,70

Das Molekulargewicht wurde in siedendem Benzol bestimmt.

1,2462 g Substanz in 10,6 ccm Benzol $\Delta = 1{,}56°$.

Ber. 258 Gef. 241.

4. Tetraäthylunterphosphat. Der Ester stellt eine farblose, fast geruchlose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar.

Siedep. 116—117° (p = 2 mm), $d_0^0 = 1{,}1457$, $d_0^{18,5} = 1{,}1283$, $n_D^{20} = 1{,}4284$. Ausbeute 34 g oder 16,2%.

---

[1]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **37**, 196 (1906); Chem. Zentralbl. **1906**, II, S. 748.

[2]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **37**, 197 (1906); Chem. Zentralbl., **1906**, II, S. 748.

[3]) Bei der Berührung der Substanz mit Salpetersäure während der Analyse nach Carius erfolgt eine überaus heftige Reaktion unter Wärme- und Lichtentwicklung, die Substanz wird zum Teil aus dem Röhrchen hinausgeschleudert; daher wurden zur Einwage in der Ampulle 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzugetan, worauf die Ampulle in das Rohr mit Salpetersäure kam.

0,1188 g Subst.: 0,1520 g CO_2, 0,0817 g H_2O. — 0,1178 g Subst.: 46,2 ccm NaOH.[1])

$C_8H_{20}P_2O_6$	Ber. C 35,04	H 7,30	P 22,63
	Gef. „ 34,90	„ 7,63	„ 22,78

Molekulargewicht durch Ebullioskopie: I. in Benzol, II. in Äthylbromid (k = 27,9).

I.	1,0488 g Substanz in	8,9 cm³	Benzol . .	$\Delta = 1{,}44°$.
	1,4802 „ „	„ 11,3 „	„	$\Delta = 1{,}59°$.
	0,8177 „ „	„ 11,0 „	„	$\Delta = 0{,}92°$.
II.	1,0550 „ „	„ 10,1 g	Äthylbromid	$\Delta = 1{,}18°$.
	1,1215 „ „	„ 9,2 „	„	$\Delta = 1{,}35°$.
	1,1215 „ „	„ 13,2 „	„	$\Delta = 0{,}96°$.

Ber. 274 Gef. I. 262 263 259
II. 246 253 247.

5. Tetraäthylpyrophosphat. Der Ester stellt eine farb- und geruchlose, bewegliche Flüssigkeit von größerer Dichte als Unterphosphatsäureester dar.

Siedep. 144—144,5° (p = 3 mm), 155—155,5° (p = 5 mm), $d_0^0 = 1{,}2040$. $d_0^{20} = 1{,}1847$, $n_D^{20} = 1{,}4222$. Ausbeute 16 g oder 7,6%.

0,1369 g Subst.: 0,1664 g CO_2, 0,0830 g H_2O. — 0,1161 g Subst.: 42,7 cm³ NaOH.

$C_8H_{20}P_2O_7$	Ber. C 33,10	H 6,90	P 21,38
	Gef. „ 33,15	„ 6,73	„ 21,36

Molekulargewicht in siedendem Benzol bestimmt:

0,8500 g Substanz in 6,4 ccm Benzol $\Delta = 1{,}41°$, in 8,4 ccm $\Delta = 1{,}06°$, in 10,73 ccm $\Delta = 0{,}84°$.

Ber. 290 Gef. 301 305 302

Versuch II. Zur Verwendung kamen 1,5 Liter des Lösungsmittels, 256 g diäthylphosphorige Säure (kein Überschuß), 42,8 g Natrium. Nach Bildung des diäthylphosphorigsauren Natriums wurden 148,9 g Brom hinzugefügt. Während des Einfließens des Broms wurde die Flüssigkeit mit mechanischem Rührstock (aus Glas) energisch umgerührt und der Ballon die ganze Zeit über in Schneewasser gekühlt. Nach der Fraktionierung ergaben sich 3 g oder 1,2% pyrophosphorigsauren Esters (unreinen $n_D^{20} = 1{,}4315$), 58 g oder 22,6% ($n_D^{20} = 1{,}4282$) Unterphosphorester und 18 g oder 7% Pyro-

[1]) Analyse auf P nach Neumann [Zs. f. phys. Chem. 43, 32 (1909)] NaOH T = 0,02099. 1 cm³ NaOH = 0,0005809 g P.

phosphorester ($n_D^{20} = 1{,}4224$). Somit wird durch Umrühren und bei Abwesenheit überschüssiger diäthylphosphoriger Säure eine größere Ausbeute an Unterphosphorsäureester und eine geringere an pyrophosphorigsaurem und Pyrophosphorsäureester erzielt.

Die Reaktionen des Tetraäthylpyrophosphits

Umsetzung mit Brom. In ein langhalsiges Kölbchen wurden 0,67 g pyrophosphoriger Ester eingewogen. Unter Schneekühlung des Kölbchens wurde aus einer Ampulle mit zwei langgezogenen Enden langsam Brom in kleinen Tropfen zufließen gelassen, bis dauernde Färbung eintrat. Jeder Tropfen Brom ließ ein heftiges Knistern und Aufspritzen der Substanz an die Kolbenwände entstehen. Hinzugefügt wurden 0,63 g Brom oder 1,5 Mol.

Nach einstündigem Stehen war das Reaktionsprodukt eine farblose Flüssigkeit. Bei der Destillation gingen 0,6 g Äthylbromid über (Siedep. 38—42°). Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit (0,7 g) reagiert energisch mit Alkohol.

In gleicher Weise reagiert Jod. Die Reaktion ist jedoch von Entwicklung einer großen Menge roten Phosphors begleitet.

Verbindungen des Esters mit Kupfermonohaloiden

Die Kupfermonohaloide reagieren, wie in früheren Arbeiten des einen von uns[1]) gezeigt ist, unschwer mit den Derivaten des dreiwertigen Phosphors und ergeben gewöhnlich gut krystallisierende Additionsprodukte.

Verbindung mit Cu_2Cl_2. In ein Probiergläschen kamen 1 g Ester und 1 Mol. Cu_2Cl_2. Beim Einschütten des Salzes stieg die Temperatur auf 50°, wobei sich ein Teil des Salzes auflöste. Tags darauf war ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit krystallisiert. Die Krystalle wurden zusammen mit dem nicht umgesetzten Kupfersalze auf Filtrierpapier abgepreßt und auf eine Porzellanplatte gestrichen. Nach 1—2 Stunden wurden sie aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Schöngeformte farblose Krystalle in Gestalt länglicher Prismen und Täfelchen. Die Krystalle schmelzen scharf bei 111,5 bis

[1]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Chem.-Phys. Ges. 37, 293 (1906).

112,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallisiert.

0,1531 g Subst.: 0,0967 g AgCl. — 0,1843 g Subst.: 0,1154g AgCl.

$C_8H_{20}P_2O_5 \cdot Cu_2Cl_2$ Ber. Cl 15,55 Gef. Cl 15,62, 15,49.

Verbindung mit Cu_2Br_2. Beim Hinzuschütten von 1 Mol. Kupfermonobromid zum Ester löst sich das Kupfersalz unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (auf 1 g Ester Temperatursteigerung über 50°). Unter leichter Erhitzung über der Flamme ging die Reaktion zu Ende, beim Erkalten krystallisiert das Ganze unverzüglich. Das aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet farblose, schöne Prismen vom Schmp. 135—136°.

0,2557 g Subst.: 0,1763 g AgBr. — 0,2808 g Subst: 0,1936 g AgBr.

$C_8H_{20}P_2O_5 \cdot Cu_2Br_2$ Ber. Br 29,33 Gef. Br 29,34, 29,34

Verbindung mit Cu_2J_2. Bei Hinzufügung von Kupfermonojodid zum pyrophosphorigen Ester erfolgt Auflösung des Kupfersalzes unter Wärmeentwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wird die Krystallisation durch Hinzufügung von Äther bewirkt. Die Krystalle werden mehrmals mit trocknem Äther gewaschen und darauf aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, prachtvoll geformte längliche Täfelchen mit Schmp. 119—121°.

0,2205 g Subst.: 0,1628 g AgJ. — 0,3414 g Subst.: 0,2497 g AgJ.

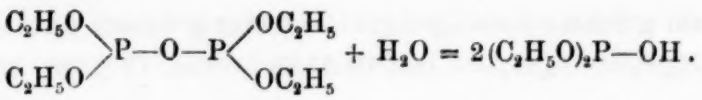
$C_8H_{20}P_2O_5 \cdot Cu_2J_2$ Ber. J 39,73 Gef. J 39,91, 39,51

Einwirkung des Wassers auf den Ester

In einen kleinen einkugeligen Kolben (vgl. Fig. 1) wurden 3,5 g frischdestillierten Tetraäthylpyrophosphits, und zugleich in eine dünnwandige Ampulle 0,25 Wasser (Überschuß 0,002 g) eingewogen; die Ampulle wurde in den Kolben geworfen und durch Schütteln zerbrochen. Im Laufe weniger Sekunden (das Thermometer tauchte in die Flüssigkeit ein) stieg die Temperatur auf 150°. Darauf wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 11 mm destilliert. Bei 72—74° ergaben sich 3,3 g Substanz, die nach diäthylphosphoriger Säure roch. Die Bestimmung der anderen Konstanten ließ keinen Zweifel übrig, daß es sich um diäthylphosphorige Säure handelte.

$d_0^0 = 1{,}0932$, $d_0^{20} = 1{,}0735$, $n_D^{20} = 1{,}4082$.

Mithin zerlegt das Wasser den Ester quantitativ nach der Gleichung:



$$(C_2H_5O)_2P{-}O{-}P(OC_2H_5)_2 + H_2O = 2(C_2H_5O)_2P{-}OH.$$

Einwirkung des Triphenylbrommethans auf den pyrophosphorigen Ester

In einem Probiergläschen wurden 1,3 g Ester und theoriegemäß 3,26 g Triphenylbrommethan gemischt. Bei der Erhitzung über der Flamme löste sich das Bromid auf und ergab eine orangefarbene Flüssigkeit; nach Zugabe eines Stücks Porzellan wurde die Erhitzung fortgesetzt, wobei sich eine flüchtige Substanz (Äthylbromid) entwickelte, insgesamt 0,24 g. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und in den Exsiccator gestellt. Nach 5 Tagen war das Ganze zu einer dichten Masse verhärtet, die in Aussehen und Konsistenz an Schweineschmalz erinnerte. Die Verbindung durch Krystallisation zu reinigen, gelang nicht.

Darauf wurde die gesamte Reaktionsmasse ins Einschlußrohr übergeführt und mit schwacher Salzsäure 4 Stunden lang auf 200° erwärmt. Nach dem Erkalten fielen Triphenylmethylphosphinsäurekrystalle aus und auf dem Boden befand sich dieselbe Säure als erstarrter Schmelzfluß. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und der Schmelzfluß durch erneutes Erhitzen im Rohr auf 200° in Krystalle umgewandelt. Die gesamte erzielte Säure wurde auf solche Weise umkrystallisiert.

Insgesamt wurden 2,61 g Triphenylmethylphosphinsäure mit Schmp. 277—278° dargestellt, was 80% der Theorie ausmacht (das Reaktionsschema vgl. im theoretischen Teil).

Aus absolutem Alkohol gewinnt man die Triphenylmethylphosphinsäure in prachtvoll geformten Krystallen, die Krystallisationsalkohol enthalten.

0,0377 g verloren bei Erhitzung auf 100° 0,0083 g.

$C_{19}H_{17}PO_2 \cdot 2C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5OH 22,11 Gef. C_2H_5OH 22,02.

Die Krystalle verwittern leicht an der Luft. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie in Krystallisationsalkohol, dann krystallisieren sie wieder und schmelzen zweitmalig bei 277—278°.

Die Reaktionen des Tetraäthylunterphosphats

Einwirkung von Brom auf den Ester. In ein Kölbchen wurden 1,27 g Tetraäthylunterphosphat eingewogen. Beim Erkalten des Kölbchens im Schnee wurde aus einer Ampulle Brom so lange hinzugefügt, bis dauernde Färbung eintrat. Die Reaktion verläuft stürmisch, aber etwas schwächer als beim pyrophosphorigen Ester. Insgesamt wurden 0,68 g Brom verbraucht (Theorie für 1 Mol. Brom 0,74 g).

Analog wirkt Jod. Auf 0,5910 g Ester kamen 0,5388 g Jod. Nach der Theorie sind 0,5478 g erforderlich.

Einwirkung von Kupfermonobromid auf den Ester. In ein Kölbchen wurden 2 g Ester und 1 Mol. Kupfermonobromid gegeben. Beim Zuschütten löst sich das Kupfersalz unter Wärmeentwicklung (bis 50°). Ein erheblicher Teil des Salzes blieb ungelöst. Krystallisation ließ tagelang vergeblich auf sich warten. Darauf wurden 10 ccm trocknen Äthers hinzugefügt und die Lösung filtriert. Über Nacht waren Krystalle und gleichzeitig eine beträchtliche Menge Kupfermonobromid ausgefallen. Die Krystalle werden mit dem Kupfermonobromid zusammen auf einer Porzellanplatte abgepreßt und getrocknet, darauf zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Im Filtrat fallen rasch wohlgeformte Krystalle aus, die im Aussehen einer Verbindung von Kupfermonobromid mit pyrophosphorigem Ester überaus gleichen. Die Krystalle schmelzen bei 135—136°. Eine Mischprobe mit Krystallen aus pyrophosphrigem Ester ließ die Schmelzpunkte unverändert.

0,1900 g Subst.: 0,1305 g AgBr.

$C_8H_{20}P_2O_5 \cdot Cu_2Br_2$ Ber. Br 29,33 Gef. Br 29,23

Offenbar tritt eine komplizierte Umwandlung des Unterphosphoresters oder vielleicht gar der Doppelverbindung des letzteren mit dem Kupfermonobromid in Pyrophosphorigsäureester ein, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Pyrophosphorsäureester.

Einwirkung des Jodsilbers auf den Unterphosphorester. Beim Hinzufügen von Jodsilber im Überschuß zu 2 g Unterphosphorester wird langsame Auflösung des Silbersalzes und Wärmeentwicklung beobachtet. 8—10 Minuten lang hält sich die Temperatur auf 6° über der Zimmertemperatur. Es

ergab sich eine dicke rosabraune Lösung, die jedoch nicht krystallisierte. Die Lösung ist an der Luft sehr wenig stabil, scheidet an der Oberfläche Jodsilber aus. Nach Hinzufügung von Wasser zur klaren Lösung fällt rasch ein reichlicher Niederschlag von Jodsilber aus.

Dieser Versuch enthält die Lösung des Rätsels, das Clermont und Rosenheim zu schaffen machte, als sie beim Bemühen, Unterphosphorester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz der Unterphosphorsäure darzustellen, das Produkt nicht von dem gelösten Jodsilber zu befreien vermochten.

Einwirkung von Schwefel auf den Ester. In einem Destillierkolben wurden 4,8 g Unterphosphorester mit 0,56 g Schwefelblüte versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Reaktion wahrnehmbar. Bei Erhitzung des Kolbens auf 160—170° (Thermometer in der Flüssigkeit) und energischem Schütteln erfolgt rasche Auflösung des geschmolzenen Schwefels. Beim Destillieren im Vakuum (8 mm) ergab sich eine trüblichweiße Flüssigkeit. In der Vorlage wurde sie bald klar. Die ausgefallenen Krystalle, die wahrscheinlich Schwefel vorstellten, wurden abfiltriert und die erhaltene Flüssigkeit noch einmal im Vakuum (3 mm) destilliert. Es ergaben sich zwei Fraktionen:

1.	bis 147,5°	0,8 g
2.	147,5—148,5°	3,2 g

Die zweite Fraktion bildete eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Geruch (möglicherweise von geringfügigen Beimengungen herrührend).

$$d_0^0 = 1{,}2067, \quad d_0^{20} = 1{,}1887, \quad n_D^{20} = 1{,}4508.$$

0,1983 g Subst.: 0,1562 g $BaSO_4$. — 0,1048 g Subst.: 37,1 ccm NaOH.

$C_8H_{20}P_2SO_6$	Ber. S 10,47	P 20,26
	Gef. „ 10,82	„ 20,56

Der Monothiopyrophosphorsäureester löst sich im Gegensatz zum Sauerstoffester in Wasser nicht auf.

Einwirkung von Wasser auf den Ester. In einem Destillierkolben wurden zu 10 g Ester 0,67 g Wasser gefügt. Sofort erfolgte die Reaktion und die Temperatur der Flüssigkeit stieg auf 100°. Nach dem Erkalten wird der Brechungs-

index der Reaktionsprodukte bestimmt. $n_D^{20} = 1{,}4140$. Der Kolben wird erneut 15 Minuten lang bis auf 140° erhitzt. Der Brechungsindex hat sich nicht verändert; die Reaktion wurde daher als beendet betrachtet. Bei der Fraktionierung im Vakuum (11 mm) wurden bei 71—73° 5 g abdestilliert. Die letzten Spuren der leichten Fraktion wurden bei 4 mm abdestilliert. Die Fraktion 71—73° erwies sich sowohl dem Siedepunkt wie auch den anderen Konstanten nach als diäthylphosphorige Säure.

$$d_0^0 = 1{,}0912, \quad n_D^{20} = 1{,}4088.$$

Im Kolben verblieb Diäthylphosphorsäure in Form einer dicken sirupartigen Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1{,}4175$. Die Zusammensetzung des sauren Phosphorsäureesters ist durch seine Verwandlung in Bleisalz vom Schmp. 180° und der zur Formel $Pb(C_4H_{10}O_4P)_2$ führenden Analyse nachgewiesen.[1]) Offenbar ist die Einwirkung des Wassers in der Formel wiederzugeben:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(OC_2H_5)_2 + H_2O = (C_2H_5O)_2P{:}O(OH) + (C_2H_5O)_2POH\,.$$

Einwirkung von Alkohol auf den Ester. In einem Destillationskolben wurden zu 10,74 g Ester durch einen Trichter 1,85 g absoluten Alkohols gefügt. Die Temperatur im Kolben stieg sofort auf 60°. Bei der Destillation im Vakuum (11 mm) ging zuerst eine Fraktion vom Siedep. 48° in einer Menge von 5 g über. Darauf stieg die Temperatur rasch und es destillierten 3,2 g bei 72—103°, worauf die Temperatur zu fallen begann. Die Temperatur des Bades (Woods Legierung) hatte um diese Zeit 195° erreicht. In der Pumpe fing ein Geruch nach Phosphinen an sich bemerkbar zu machen, ein Anzeichen von Zersetzung. Im Kolben hinterblieb eine dicke, farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins mit $n_D^{20} = 1{,}4231$.

Die Fraktion mit Siedep. 48° bei 11 mm war Phosphorigsäureäthylester[2]):

$$d_0^0 = 0{,}9776, \quad d_0^{16{,}5} = 0{,}9610, \quad n_D^{20} = 1{,}4132\,.$$

---

[1]) v. Hove, Chem. Zentralbl. 1909, II, S. 794; Vögeli, Lieb. Ann. 69, 183.

[2]) A. E. Arbusow, Zs. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 37, 195 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 748.

Die Fraktion 72—103° mit $n_D^{20} = 1{,}4075$ erwies sich bei der Destillierung als ein Gemisch von diäthylphosphoriger Säure und Triäthylphosphat.

Auf Grund der Destillationsbefunde darf angenommen werden, daß 75% des Unterphosphoresters mit Alkohol nach der Gleichung reagieren:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2P{:}O(OH) + (C_2H_5O)_3P,$$

während die übrigen 25% sich nach der Gleichung umsetzen:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2POH + (C_2H_5O)_3P \cdot O.$$

Bei diesem Verlauf der Zersetzung mußten 4,5 g saurer Phosphorsäureester im Kolben hinterbleiben. In Wirklichkeit waren es 4,2 g mit $n_D^{20} = 1{,}4231$. Offenbar hatte ein Teil des sauren Esters infolge der hohen Temperatur des Bades sich unter Äthylenentwicklung in Äthylphosphorsäure verwandelt, worauf auch der erhöhte Brechungskoeffizient der im Kolben verbliebenen Produkte zurückgeführt werden kann.

Isomerisation des Unterphosphoresters durch Äthyljodid. In ein Glasrohr wurden 10,2 g Unterphosphorester und 10,5 g Äthyljodid gemischt. Das Rohr wurde zugeschmolzen und eine Stunde lang auf 100° (geringe Volumveränderung bemerkbar), und eine Stunde lang auf 120° erhitzt. Beim Erkalten ist starke Volumenverminderung zu beobachten. Nach weiterer Erhitzung während einer Stunde auf 140° ist die Volumenabnahme geringfügig. Die Reaktion wurde als abgeschlossen betrachtet.

Bei der Destillation wurden zwei Fraktionen erzielt. Äthyljodid vom Siedep. 71—74° bei gewöhnlichem Druck und eine Fraktion vom Siedep. 147—147,5° bei 3 mm in einer Menge von 7,5 g. Im Kolben verblieben 2,1 g Rückstand.

Die Fraktion vom Siedep. 147—147,5° stellte eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von dickerer Konsistenz als der Ausgangsester dar.

$$d_0^0 = 1{,}1808, \quad d_0^{18,5} = 1{,}1539, \quad n_D^{20} = 1{,}4280.$$

Diese Verbindung ist zweifellos ein Isomeres des Unterphosphoresters.

0,1386 g Subst.: 0,1796 g CO_2, 0,0960 g H_2O.

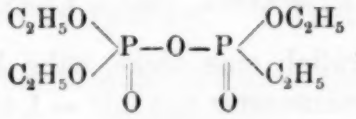
$C_8H_{20}P_2O_6$	Ber. C 35,04	H 7,3
	Gef. „ 35,34	„ 7,69.

Molekulargewicht in siedendem Benzol:

0,8705 g Substanz in 14,87 g Benzol $\Delta = 0{,}71$; in 17,37 g Benzol $\Delta = 0{,}61$.

Ber. Mol.-Gew. 274 Gef. Mol.-Gew. 264, 263.

Die Konstitution des Isomeren wird durch die Formel ausgedrückt:



Der Ester löst sich in Wasser ohne merklichen Wärmeeffekt. Als Derivat des fünfwertigen Phosphors ist der Ester zu Additionsreaktionen nicht fähig; er färbt sich mit den kleinsten Jodmengen.

Die Reaktionen des Tetraäthylpyrophosphats

Der Ester ist als Derivat des fünfwertigen Phosphors zu Additionsreaktionen unfähig. Färbt sich von geringen Jod- und Brommengen. In Wasser löslich unter unbedeutender Absorption von Wärme.

Versuch I. In den Kolben kamen 4,3 g Ester und 0,267 g Wasser. Beim Vermischen beider sank die Temperatur um 2°. Bei Erhitzung der wäßrigen Lösung des Esters im Woodschen Metallbade auf 175° ist keine Reaktion bemerkbar. In der Vorlage kondensierte sich das Wasser, der Rest Wasser wurde im Vakuum entfernt.

Versuch II. Nach dem Erkalten wurden in den gleichen Kolben 0,682 g absoluter Alkohol hinzugetan. Die Temperatur des Gemisches sank um 5°. Der Kolben wurde bis auf 170° erhitzt (Woods Legierung), dabei begann der Alkohol überzugehen (Siedep. 80°); aufgefangen wurden 0,67 g.

Einwirkung hoher Temperatur auf den Ester

In einem Destillierkolben wurden 4,6 g Ester in einem Bade von Woodschem Metall erhitzt. Die Temperatur (Thermometer in der Flüssigkeit) stieg langsam auf 218° und hielt sich 5 Minuten lang auf dieser Höhe (218°). Es traten An-

zeichen von Zersetzung, Ausscheidung von Gasbläschen ein. Darauf wurde die Luftpumpe angestellt und bei $p = 12$ mm 2,6 g Flüssigkeit vom Siedep. 90—105° abdestilliert. Gegen Ende der Fraktionierung geriet die Substanz im Kolben stark ins Schäumen. Die Destillierung wurde eingestellt.

Die überdestillierte Substanz ging bei erneuter Destillation fast vollständig bei 95—96° ($p = 11{,}5$ mm) über. Sie erwies sich allen ihren Eigenschaften nach als Triäthylphosphat.

$$d_0^0 = 1{,}0891, \quad n_D^{20} = 1{,}4063.$$

Im Kolben verblieb eine dicke, zähe Flüssigkeit, anscheinend Metaphosphorsäureester von $n_D^{20} = 1{,}4881$, in einer Menge von 2,0 g.

Bei der quantitativen Zerlegung des Pyrophosphoresters mußten 4,6 g Substanz 2,91 g Phosphorester ergeben (erhalten 2,6 g) sowie 1,69 g Metaphosphorester. Offenbar ist es schwierig, den gesamten Phosphorester abzudestillieren.

Mitteilung aus der anorgan. Abtlg. des Chem. Instituts der Universität Bonn

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide. Thionitrite.

(V. Mitteilung über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids[1])

Von **Heinrich Rheinboldt, Martin Dewald** und **Otto Diepenbruck**

(Eingegangen am 17. März 1931)

Bereits vor längerer Zeit[2]) haben wir in Aussicht gestellt, daß sich die 5. Mitteilung dieser Arbeitsreihe mit der Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Mercaptanen und Mercaptiden befassen soll. Es war das Ziel unserer Untersuchung, durch doppelten Umsatz gemäß den Reaktionsgleichungen

$$R.SH + ClNO \rightarrow R.S.NO + HCl \text{ und } R.SMe + ClNO \rightarrow R.S.NO + MeCl$$

zu Verbindungen zu gelangen, die man als „Nitrosylmercaptide“ oder „Thionitrite“ bezeichnen kann. Aus dieser Verbindungsklasse war einzig das von Vorländer und Mittag[3]) auf anderem Wege dargestellte Triphenylmethyl-thionitrit $(C_6H_5)_3C.SNO$ bekannt.

Wie wir in einer kurzen Mitteilung[4]) angegeben haben, wurde eine ganze Reihe von primären, sekundären und tertiären Mercaptanen sowie von Thiophenolen in dieser Hinsicht untersucht. Die gewünschten Verbindungen konnten aber nur

---

[1]) IV. Mitteilung: Ann. Chem. **455**, 300 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, S. 924.

[2]) Ber. **59**, 1313, Anm. 12 (1926).

[3]) D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. **52**, 422 (1919); Chem. Zentralbl. **1919**, I, S. 638.

[4]) H. Rheinboldt, Ber. **59**, 1311 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, II, S. 373.

bei tertiären Mercaptanen und bei zwei Dithiophenolen der Diphenylreihe isoliert werden, während sie in den anderen Fällen infolge ihrer charakteristischen Farben[1]) wohl zu beobachten, aber nicht faßbar waren. Nachdem H. Lecher[2]) in der Umesterung von Äthylnitrit mit Äthylmercaptan ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Nitrosyl-äthylmercaptids $C_2H_5.S.NO$ gefunden und zudem nachgewiesen hatte[3]), daß die Reaktion von Mercaptanen mit Nitrosylchlorid ungeeignet ist zur Isolierung einfacher Nitrosylmercaptide, haben wir unsere Untersuchung abgebrochen. Wir verzichten daher auf Mitteilung des gesamten experimentellen Materials[4]) und geben nur die Beschreibung derjenigen Thionitrite, die wir mittels Nitrosylchlorid leicht und ohne alle Vorsichtsmaßnahmen darstellen konnten. Es sind dies die Verbindungen: tertiäres Butyl-thionitrit, tertiäres Amyl-thionitrit, Triphenylmethyl-thionitrit, Diphenylen-p,p'-dithionitrit und o,o'-Ditolylen-p,p'-dithionitrit.

Für die Darstellung der Thionitrite tertiärer Radikale ist die Umsetzung der Mercaptane oder ihrer Salze mit Nitrosylchlorid ein geeignetes Verfahren, das auch bei Verwendung geringer Mengen die Isolierung der Verbindungen leicht ermöglicht. Die tertiären Thionitrite sind die stabilsten Verbindungen dieser Verbindungsklasse und besitzen nicht die enorme Sauerstoffempfindlichkeit der anderen Vertreter, wie sie von Lecher[5]) beobachtet wurde.

Eingehender haben wir uns mit dem Triphenylmethyl-thionitrit beschäftigt.[6]) Dieses tiefgrüne Thionitrit zersetzt sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung und Entfärbung. Da H. Diepenbruck[7]) den Zersetzungsrückstand als schwefelfrei

[1]) Bezüglich der Farbe dieser Verbindungen vgl. H. Rheinboldt, Ber. **60**, 184 (1927); Chem. Zentralbl. **1927**, I, S. 1621.

[2]) H. Lecher u. W. Siefken, Ber. **59**, 1314 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, III, S. 740.

[3]) H. Lecher u. W. Siefken, Ber. **59**, 2594 (1926); Chem. Zentralbl. **1927**, I, S. 731.

[4]) Dissertation O. Diepenbruck, Bonn 1927 (abgeschlossen März 1926).

[5]) Lecher u. Siefken, Ber. **59**, 1316 (1926).

[6]) E. Lübbe, Dissertation Bonn 1930.

[7]) Dissertation, S. 30.

befunden hatte, glaubten wir uns s. Z. zu der Annahme berechtigt, daß tertiäre Thionitrite, im Gegensatz zu den Nitrosylderivaten primärer und sekundärer Mercaptane sowie von Thiophenolen, die bei der Zersetzung Disulfide und Stickoxyd liefern[1]), thermisch so gespalten werden, daß der Schwefel gemeinsam mit dem Nitrosyl aus dem Molekül austritt. Diese Auffassung, die mit den Eigenschaften der Triphenylmethylschwefelverbindungen gut vereinbar wäre[2]), ist nicht aufrechtzuerhalten, da der Zersetzungsrückstand Schwefel enthält.[3]) Man darf daher annehmen, daß auch tertiäre Thionitrite, entsprechend den übrigen Nitrosylmercaptiden, thermisch in Stickoxyd und Disulfid dissoziieren. Hierfür spricht zunächst, daß der Gewichtsverlust des Triphenylmethyl-thionitrits beim Einschmelzen im Vakuum in indifferenter Atmosphäre etwa dem Verlust von NO entspricht — 9,0 bis 9,7 %, theoretisch 9,8 % —, während eine Abspaltung von SNO eine Gewichtsverminderung von 20,3 % zur Folge haben müßte.

Der eindeutige Nachweis von Triphenylmethyl-disulfid[4]) im Zersetzungsrückstand des Triphenylmethyl-thionitrits bereitete jedoch unerwartete Schwierigkeiten. Der Grund hierfür liegt darin, daß das Disulfid einerseits schlecht charakterisierbar[5]) und zudem, im Gegensatz zu dem üblichen Verhalten der Disulfide, die zersetzlichste Verbindung der Triphenyl-

---

[1]) H. Rheinboldt, Ber. **59**, 1311 (1926); Lecher u. Siefken, Ber. **59**, 1316, 1319 (1926).

[2]) Vgl. Vorländer u. Mittag, Ber. **46**, 3450 (1913); **52**, 413 (1919).

[3]) Auch das von Diepenbruck erhaltene Zersetzungsprodukt ergab bei der Nachprüfung einen Schwefelgehalt von etwa 10 %. Der irrtümliche Befund Diepenbrucks mag darauf zurückzuführen sein, daß sich das Zersetzungsprodukt nach Carius nur außerordentlich schwer aufschließen läßt und bei nicht vollständig oxydierten Produkten die Fällung von Bariumsulfat ausbleibt oder mindestens stark verzögert wird.

[4]) D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. **46**, 3459 (1913); Chem. Zentralbl. **1913**, II, S. 2127.

[5]) Die Schmelzdaten: Schmelzpunkt etwa 155° nach vorhergehender Zersetzung und Gelbfärbung bei etwa 140°; trübe Schmelze, färbt sich bei weiterem Erhitzen intensiv grün [Ber. **46**, 3459 (1913)] — Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 157°, Gelbfärbung bei 140°; trübe Schmelze, erst bei etwa 163° klare braune Flüssigkeit [Ber. **52**, 418 (1919)] sind wenig charakteristisch. Alle von uns erhaltenen Zersetzungsprodukte zeigten ein ähnliches Verhalten beim Schmelzen.

thiocarbinol-derivate ist. Da das Disulfid ein Erhitzen, ja selbst längeres Verweilen in Lösungsmitteln nicht verträgt[1]), ist es aus einem Gemenge kaum in reiner Form zu isolieren. Als erschwerender Umstand kommt hinzu, daß die Krystallisationsfähigkeit selbst reinen Disulfids gering ist. Auch der naheliegende indirekte Nachweis durch Reduktion des Zersetzungsproduktes zum leicht identifizierbaren Thiocarbinol ist verschlossen, da sich das Disulfid nicht reduzieren läßt.[2]) Aus diesen Gründen lieferten Versuche, das Disulfid aus dem Zersetzungsrückstand des im Vakuum in indifferenter Atmosphäre eingeschmolzenen Thionitrits zu isolieren oder die Anwesenheit des Disulfides in dem Schmelzzersetzungsprodukt nachzuweisen, kein einwandfreies Resultat. Erfolgreicher verliefen Versuche, bei denen die Zersetzung in erhitzten Lösungen (Toluol, Chloroform, Hexahydrotoluol) durchgeführt wurde, wenn man dafür Sorge trug, daß die Zersetzung schnell beendet war und das Zersetzungsprodukt mit Lösungsmitteln nur kurze Zeit und nur in der Kälte in Berührung kam. Auf diese Weise konnte aus den Zersetzungsprodukten des Triphenylmethyl-thionitrits ein immerhin weitgehend reines Triphenylmethyl-disulfid isoliert werden.

Triphenylmethyl-thionitrit ist zweifellos die ungeeignetste Verbindung, um das Verhalten tertiärer Thionitrite zu studieren, aber es war allein in größeren Mengen zugänglich. Nachdem wir nunmehr ein neues Verfahren ausgearbeitet haben, das eine billige Darstellung tertiärer aliphatischer Mercaptane in beliebigen Mengen ermöglicht, dürfen wir hoffen, die thermische Dissoziation tertiärer Thionitrite demnächst einwandfrei aufklären zu können.

Die Durchführung vorliegender Untersuchung wurde unterstützt durch ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung", für dessen Erteilung wir der Kommission der Stiftung unseren ehrerbietigsten Dank aussprechen.

---

[1]) Vgl. F. F. Blicke, Journ. Am. Soc. **45**, 1965 (1923); Chem. Zentralbl. **1923**, III, S. 1464; Vorländer u. Mittag, Ber. **46**, 3459 (1913).

[2]) Versuche mit Natrium in Alkohol, mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge, mit Zinkstaub in Eisessig, mit Natriumsulfid in alkoholischer Lauge führten nicht zum Thiocarbinol.

Beschreibung der Versuche

1. tert. Butyl-thionitrit, $(CH_3)_3C.SNO$

a) tert. Butylmercaptan und Nitrosylchlorid

Tert. Butylmercaptan wurde dargestellt nach den Angaben von Dobbin[1]) durch Erhitzen von tert. Butyljodid mit käuflichem Zinksulfid. Sdp. 64—66°.

Das Mercaptan wurde in ätherischer Lösung in einem offenen Erlenmeyerkölbchen unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in Äther umgesetzt. Darauf wurde mehrmals mit Eiswasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die rotgrüne Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Sdp. 38—39° bei 55 mm. Zweifarbig rot-grüne Flüssigkeit.

0,1635 g Subst.: 16,6 ccm N (21°, 760 mm). — 0,0865 g Subst.: 0,1694 g $BaSO_4$ — 0,1586 g Subst. in 14,64 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,470°.

C_4H_9ONS (119,14)	Ber. N 11,76	S 26,91	Mol.-Gew.	119,1
	Gef. „ 11,79	„ 26,90	„ „	118,5

Das Thionitrit ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit rotgrüner Farbe. Die Lösungen sind in der Durchsicht bei großer Konzentration oder breiter Schichtdicke rot, stark verdünnt oder bei geringer Schichtdicke erscheinen sie rein grün.

Die Verbindung zersetzt sich allmählich; nach 48 Stunden wurde ein Molekulargewicht von 149 gefunden. In einem engen Röhrchen beobachtet man nach mehreren Tagen zwei Schichten, von denen die untere gelb gefärbt ist, während die obere noch die Farbe des Thionitrits besitzt. Eine Benzollösung entfärbt sich im Laufe einiger Tage bis zu einer schwach gelben Färbung.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man in das unverdünnte Mercaptan unter Kühlung mit Eis Stickstofftrioxyd einleitet und das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck destilliert.

---

[1]) L. Dobbin, Journ. Chem. Soc. London **57**, 640 (1890); Chem. Zentralbl. **1890**, II, 232; J. **43**, 1132 (1890).

0,0951 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 755 mm). — 0,0620 g Subst.: 0,1212 g $BaSO_4$. — 0,1847 g Subst. in 14,36 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,550°.

C_4H_9ONS (119,14)	Ber. N 11,76	S 26,91	Mol.-Gew.	119,1
	Gef. „ 11,80	„ 26,85	„ „	120,2

b) tert. Butyl-quecksilber-mercaptid und Nitrosylchlorid

Zu einer Lösung von Quecksilber(II)-cyanid in absolutem Alkohol wird tropfenweise Mercaptan zugegeben und das ausgeschiedene Mercaptid mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nach Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kleine reinweiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 159—160°. Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Pyridin, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

0,0599 g Subst.: 0,0731 g $BaSO_4$, 0,0367 g HgS.

$C_8H_{18}S_2Hg$ (378,87)	Ber. S 16,92	Hg 52,95
	Gef. „ 16,76	„ 52,83

Das Mercaptid wurde in einem offenen Erlenmeyerkölbchen portionsweise mit überschüssigem Nitrosylchlorid in absolutem Äther versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde von dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Siedepunkt des Thionitrits 46—47° bei 72 mm.

0,1505 g Subst.: 15,4 ccm N (22°, 755 mm). — 0,1274 g Subst.: 0,2479 g $BaSO_4$.

C_4H_9ONS (119,14)	Ber. N 11,76	S 26,91
	Gef. „ 11,76	„ 26,73

2. tert. Amylthionitrit, $(C_2H_5)(CH_3)_2C.SNO$

a) tert. Amylmercaptan und Nitrosylchlorid

Das Mercaptan wurde dargestellt durch Erhitzen von tertiärem Amyljodid mit käuflichem Zinksulfid. Übelriechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 78°.

0,0879 g Subst.: 0,1959 g $BaSO_4$. — 0,1394 g Subst. in 14,34 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,480°.

$C_5H_{12}S$ (104,15)	Ber. S 30,78	Mol.-Gew.	104,2
	Gef. „ 30,61	„ „	104,1

Das in absolutem Äther gelöste Mercaptan wurde unter Kühlung mit Eiswasser in einem offenen Kölbchen mit einer ätherischen Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die ätherische Lösung des Thionitrits über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das tert. Amylthionitrit ist eine zweifarbig rot-grüne Flüssigkeit vom $Sdp._{44} = 38°$.

0,0805 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 747 mm). — 0,1087 g Subst. 0,1904 g $BaSO_4$. — 0,1238 g Subst. in 14,85 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,328°.

$C_5H_{11}ONS$ (133,15)	Ber. N 10,52	S 24,08	Mol.-Gew.	133,2
	Gef. „ 10,63	„ 24,06	„ „	130,6

Das Thionitrit ist leicht löslich mit rotgrüner Farbe in Äther, Alkohol, Petroläther, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Stark verdünnte Lösungen sind rein grün gefärbt.

Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Einleiten von gasförmigem Stickstofftrioxyd in das Mercaptan unter Kühlung mit Eiswasser.

0,0742 g Subst.: 6,8 ccm N (20°, 754 mm). — 0,0597 g Subst.: 0,1044 g $BaSO_4$. — 0,1497 g Subst. in 14,10 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,395°.

$C_5H_{11}ONS$ (133,15)	Ber. N 10,52	S 24,08	Mol.-Gew.	133,2
	Gef. „ 10,59	„ 24,02	„ „	138,2

b) tert. Amyl-quecksilbermercaptid und Nitrosylchlorid

Zu einer konzentrierten absolut alkoholischen Lösung von Quecksilber(II)-cyanid wurde tropfenweise das Mercaptan zugegeben. Der feinkrystallin ausfallende Niederschlag wurde nach Trennung von der Mutterlauge mit Alkohol ausgewaschen und unter Zugabe von etwas Tierkohle mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 157°.

0,0970 g, 0,1333 g Subst.: 0,1103 g, 0,1530 g $BaSO_4$, 0,0552 g, 0,0762 g HgS.

$C_{10}H_{22}S_2Hg$ (406,92)	Ber. S 15,76	Hg	49,30
	Gef. „ 15,62, 15,76	„	49,07, 49,29

Aus dem Mercaptid wurde in derselben Weise, wie unter 1. b) beschrieben, das Thionitrit erhalten; $Sdp._{43} = 37^0$.

0,1586 g Subst.: 14,6 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1196 g Subst.: 0,2097 g $BaSO_4$. — 0,1565 g Subst. in 14,73 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0,416°.

$C_5H_{11}ONS$ (133,15)	Ber. N 10,52	S 24,08	Mol.-Gew.	133,2
	Gef. „ 10,56	„ 24,08	„	131,3

3. Triphenylmethyl-thionitrit, $(C_6H_5)_3.C.SNO$

a) Triphenyl-thiocarbinol und Nitrosylchlorid

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g Triphenyl-thiocarbinol[1]) in 25 ccm absolutem Äther wurde eine eiskalte ätherische Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids zugegeben. Die entstandene tief rot-grüne Lösung wurde mehrmals mit Eiswasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherlösung, aus der sich bereits ein Teil des Thionitrits ausgeschieden hatte, wurde durch Aufblasen von Luft eingedunstet. Der erhaltene feste Bodenkörper wurde nach dem Abpressen auf Ton in der gerade ausreichenden Menge kalten Chloroforms gelöst; nach Zusatz von wenig absolutem Alkohol krystallisierte binnen weniger Minuten das Thionitrit in verfilzten, dunkelgrünen Nadeln aus. Durch Zugabe von mehr Alkohol läßt sich die Ausscheidung vermehren. Ausbeute: 1,3 g reines Thionitrit vom Schmp. 99,2° u. Zers., entsprechend 59% der Theorie.[2])

0,2464 g Subst.: 9,7 ccm N (16°, 757 mm). — 0,1988 g Subst.: 0,1498 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{15}ONS$ (305,19)	Ber. N 4,59	S 10,50
	Gef. „ 4,63	„ 10,35

Beim Auftreffen gasförmigen Nitrosylchlorids auf das feste Mercaptan färbt sich dieses sofort intensiv grün. Durch vorsichtiges Überschichten einer Lösung des Thionitrits in Chloro-

---

[1]) D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. 46, 3453 (1913).

[2]) Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Obige Angabe gilt für den Fall, daß die Probe bei 95° eingebracht und die Temperatur um 2° pro Minute gesteigert wird. Bei 99,2° beginnt die Zersetzung, innerhalb 3 Minuten ist die Substanz bei derselben Temperatur klargelb durchgeschmolzen. Bei schnellem Erhitzen wird der Schmelzpunkt höher gefunden.

form mit wenig absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in schönen nadelförmigen Krystallen von einer Länge bis zu 1 cm.

Triphenylmethyl-thionitrit ist lange Zeit unzersetzt haltbar; in einem glasverschlossenen Gefäß hielt sich ein Präparat etwa 4 Jahre, erst dann trat erhebliche Zersetzung ein.

b) Triphenylmethyl-natrium-mercaptid und Nitrosylchlorid

Zu 1 Mol. reinem Triphenylmethyl-natrium-mercaptid[1]) wurde unter Kühlung 1 Mol. in Benzol gelöstes Nitrosylchlorid hinzugegeben. Das Lösungsmittel färbt sich sofort grün; die Farbe vertieft sich allmählich bis zu satt rotgrün. Die von dem gebildeten Natriumchlorid getrennte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und das in tiefgrünen Krystallen ausgeschiedene Triphenylmethyl-thionitrit aus Chloroform und Äther umkrystallisiert. Ausbeute gegen 90%.

0,4159 g Subst.: 0,3158 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{15}ONS$ (305,19) Ber. S 10,50 Gef. S 10,43

Beim Überleiten gasförmigen Nitrosylchlorids über das feste Natriummercaptid färbt sich dieses sofort grün; die Reaktion ist recht empfindlich.

c) Thermische Spaltung von Triphenylmethyl-thionitrit
(Versuche von Ernst Lübbe[2])

Reines Thionitrit, 72 Stunden lang bei 19—20° unter einem Druck von 2 mm Hg gehalten, bleibt vollkommen gewichtskonstant.

Um die Gewichtsabnahme beim Einschmelzen zu ermitteln, wurden bestimmte Mengen reinen Thionitrits in Präparatengläschen, aus denen die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, bei 100—120° unter einem Druck von 15 mm (Versuche 1 bis 5) bzw. 3 mm Hg (Versuche 6—8) so lange erhitzt, bis die grüne Farbe eben verschwunden war.

---

[1]) D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. 46, 3454 (1913).

[2]) E. Lübbe, Über Thionitrite, Diss. Bonn 1930 (abgeschlossen März 1929).

Der mittlere Gewichtsverlust betrug 9,3 %. Für die Abspaltung von NO berechnet sich eine Gewichtsverminderung von 9,8 %, für die Abspaltung von SNO eine Gewichtsabnahme von 20,3 %.

Nr.	Thionitrit g	Gewichtsverlust		
		Gef. (g)	Ber. (g)	Gef. (%)
1	0,2856	0,0266	0,0281	9,3
2	0,2450	0,0220	0,0241	9,0
3	0,2350	0,0217	0,0231	9,2
4	0,2059	0,0187	0,0202	9,1
5	0,1661	0,0162	0,0163	9,7
6	0,3099	0,0293	0,0305	9,5
7	0,3036	0,0285	0,0298	9,4
8	0,3003	0,0279	0,0295	9,3

Das Zersetzungsprodukt ist eine spröde, glasartig erstarrte Masse von gelber Farbe.

Zersetzung des Thionitrits in siedendem Chloroform

Eine Lösung von 5 g reinem Thionitrit[1]) in 20 ccm absolutem Chloroform wurde zum lebhaften Sieden erhitzt, indem dafür Sorge getragen wurde, daß sie sich langsam konzentrierte. Sie verfärbte sich allmählich und hatte nach etwa 10 Minuten eine rein gelbe Farbe angenommen. Nach Zusatz von Äther zu der erkalteten Lösung wurde im Vakuum eingeengt und das ausgeschiedene Produkt gründlich mit kaltem absolutem Äther ausgewaschen. Farblose, feinkrystalline Masse (3,2 g), die unscharf bei etwa 150° schmolz.

0,2052 g Subst.: 0,1672 g $BaSO_4$ (Carius). — 0,1804 g Subst. in 23,66 g Benzol: Gefrierp.-Depr. 0,075°.

Ber. für Disulfid: S 11,65 Mol.-Gew. 550
Gef. „ 11,19 „ „ 523

2 g dieses Produktes wurden in der Kälte in 10 ccm Chloroform gelöst; die Lösung wurde, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid, mit absolutem Äther versetzt und unter ver-

[1]) 0,1964 g Subst.: 7,70 ccm N (15°, 752 mm).
Ber. N 4,59 Gef. N 4,60

mindertem Druck eingeengt. Der ausgeschiedene feine Krystallbrei wurde mit absolutem Äther ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet (1,1 g). Schmelzpunkt unter Zers. 157°, Auftaup. 140°. Bei höherem Erhitzen färbt sich die Schmelze grün.

0,2000 g Subst.: 0,1706 g $BaSO_4$ (Carius). — 0,1226 g Subst. in 19,43 g Benzol: Gefrierp.-Depr. 0,060°.

Ber. S 11,65	Mol.-Gew. 550
Gef. „ 11,72	„ „ 541

Zersetzung des Thionitrits in siedendem Hexahydrotoluol

5 g reines Thionitrit[1]) wurden in 20 ccm absolutem Hexahydrotoluol gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Bereits nach 2 Minuten war das Thionitrit vollkommen zersetzt. Die Lösung wurde schnell abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 35° abgedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Äther verrieben, die ausgeschiedene feinkrystalline, farblose Krystallmasse von der Mutterlauge getrennt, mehrfach mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet (2,2 g). Schmp. 150° unscharf unter Zersetzung.

0,1998 g Subst.: 0,1534 g $BaSO_4$ (Carius).

Ber. S 11,65	Gef. S 10,55

1,5 g dieses Produktes wurden in 10 ccm Chloroform gelöst; nach kurzem Trocknen der Lösung über Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel im Vakuum größtenteils abgedunstet, und der ölige Rückstand mit Äther angerieben. Das erhaltene farblose, feinkrystalline Produkt wurde nach ausgiebigem Auswaschen mit Äther im Vakuum getrocknet (0,9 g). Schmp. 156° nach vorangehendem Auftauen bei 143°; Grünfärbung bei höherem Erhitzen.

0,2002 g Subst.: 0,1613 g $BaSO_4$ (Carius). — 0,2092 g Subst. in 26,46 g Benzol: Gefrierp.-Depr. 0,079°.

Ber. S 11,65	Mol.-Gew. 550
Gef. „ 11,07	„ „ 514

[1]) 0,2018 g Subst.: 8,00 ccm N (16°, 768 mm).

Ber. N 4,59	Gef. N 4,73

Bei einem zweiten Versuch wurde eine Lösung von 3 g analysenreinem, sorgfältig getrocknetem Thionitrit in absolutem Hexahydrotoluol in einer Kohlendioxydatmosphäre zum Sieden erhitzt, bis sie eine reingelbe Farbe angenommen hatte. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei 25—30° wurde der harzartige gelbe Rückstand mit Äther verrieben, gründlich mit Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene farblose Produkt schmolz bei 158° nach vorangehendem Auftauen bei 140° unter Gelbfärbung; bei höherem Erhitzen Grünfärbung.

0,1974 g Subst.: 0,1618 g $BaSO_4$ (Marek).[1])

Ber. S 11,65 Gef. S 11,26

Dieses Produkt wurde gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Einengen der filtrierten, getrockneten Chloroformlösung nach Zusatz von Äther unter vermindertem Druck. Weißes, kleinkrystallines Produkt vom Schmp. 158°, Auftaupunkt 149°, Mischschmelzpunkt mit reinem Disulfid ohne Depression.

0,1996 g Subst.: 0,1627 g $BaSO_4$ (Marek).

Ber. S 11,65 Gef. S 11,20

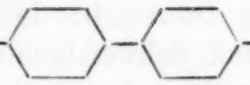
Für die Identität der isolierten Produkte mit Triphenylmethyl-disulfid spricht ferner ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: langsame Auflösung mit gelber Farbe, beim Erwärmen Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.[2]) Lösungen in organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol u. a.) bräunen sich beim Stehen allmählich und riechen nach Schwefelwasserstoff. Ganz charakteristisch ist die Art des Auskrystallisierens: Beim Einengen der Lösungen erscheinen zunächst gut ausgebildete Kryställchen; sobald man aber diese Krystalle von den Wandungen des Gefäßes loslöst oder nur die Gefäßwand kratzt, scheidet sich der Rest sofort in äußerst feiner Verteilung aus. Genau so verhält sich reines Disulfid.[3])

---

[1]) Ivan Marek, Bl. Soc. Chim. France [4] **43**, 1405 (1928); Chem. Zentralbl. **1928**, I, S. 551, **1929**, I, S. 1133.

[2]) Vorländer u. Mittag, Ber. **46**, 3459 (1913).

[3]) E. Mittag, Dissert. Halle 1915, S. 49.

4. Diphenylen-p,p'-dithionitrit, ONS—  —SNO

Gibt man zu einer mit einem Eis–Kochsalzgemisch gekühlten Lösung von Diphenylen-pp'-disulfhydrat[1]) in Tetrachlorkohlenstoff eine stark gekühlte Lösung von Nitrosylchlorid in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff, so färbt sich die Lösung unter lebhafter Reaktion dunkel rot-grün. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum scheidet sich ein dunkelgrüner Körper aus, der sich aber nach völliger Entfernung des Lösungsmittels bereits größtenteils entfärbt und in das von Leuckart und Holtzapfel[2]) sowie von Zincke und Dahm[3]) bei der Oxydation von Diphenylen-disulfhydrat beobachtete Polydisulfid verwandelt hat. Beim Überleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid über das feste Mercaptan färbt sich dieses lebhaft grün, zersetzt sich jedoch allmählich unter völligem Verschmieren.

Zur Isolierung des Dithionitrits wurde folgender Weg eingeschlagen: Etwa 3 g des Disulfhydrats wurden in einer geräumigen Krystallisierschale mit wenig Tetrachlorkohlenstoff überschichtet, nach Abkühlung mit Eis–Kochsalzgemisch wurde eine gleichfalls stark gekühlte Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in wenig Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Ohne den vollständigen Umsatz des Mercaptans abzuwarten, wurde die tief rot-grün gefärbte Lösung schnell durch einen gekühlten Trichter filtriert und im Vakuum rasch bis zur breiigen Konsistenz eingeengt. Der grüne Krystallbrei wurde auf einer Tonplatte kurz scharf abgepreßt und das Produkt sofort analysiert.

0,1012 g Subst.: 8,20 ccm N (16°, 754 mm). — 0,0544 g Subst. 0,0882 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_2N_2S_2$ (276,20)	Ber. N 10,14	S 23,22
	Gef. „ 9,50	„ 22,27
Atomverhältnis N : S	Ber. 1 : 1	Gef. 1 : 1,02.

Für die Stickstoffbestimmung wurde das Verbrennungsrohr vor Einbringen der Substanz mit Kohlendioxyd gefüllt und teilweise bereits auf Rotglut erhitzt.

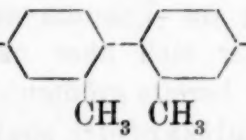
---

[1]) Dargestellt nach R. Leuckart u. W. Holtzapfel, dies. Journ. [2] **41**, 211 (1890); vgl. auch Th. Zincke u. A. Dahm, Ber. **45**, 3460 (1912).

[2]) A. a. O., S. 213.

[3]) Ber. **45**, 3461 (1912).

Das Dithionitrit löst sich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol mit grünroter Farbe. Es ist recht unbeständig; am längsten hält sich die Verbindung im trockenen Zustand bei niedriger Temperatur unter gewöhnlichem Druck. Jedoch färben sich auch so aufbewahrte Präparate schon nach wenigen Stunden grüngelb, in verschlossenen Gefäßen beobachtet man Stickstoffdioxyd.

5. o,o′-Ditolylen-p,p′-dithionitrit, ONS—  **—SNO**

Das Verhalten des Ditolylen-disulfhydrats[1]) gegen Nitrosylchlorid gleicht dem des Diphenylen-disulfhydrats. Aus dem unbeständigen Dithionitrit entsteht das Ditolylen-polydisulfid.[2])

Zur Isolierung des Ditolylen-dithionitrits wurde verfahren wie bei 4. Die Verbindung ist vielleicht noch zersetzlicher als das Diphenylendithionitrit.

0,0654 g Subst.: 4,65 ccm N (25°, 760 mm). — 0,0782 g Subst.: 0,1194 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}O_2N_2S_2$ (304,23)	Ber. N 9,21	S 21,08
	Gef. „ 8,14	„ 20,97
Atomverhältnis N : S	Ber. 1 : 1	Gef. 1 : 1,13.

Das feste Mercaptan nimmt bei Einwirkung von Nitrosylchloriddämpfen vorübergehend eine intensive Färbung an.

---

[1]) Dargestellt nach R. Leuckart u. W. Holtzapfel, dies. Journ. [2] **41**, 214 (1890).

[2]) A. a. O., S. 215.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit aromatischen Aldehyden

(Die Reaktionsfähigkeit positivierter H-Atome. VI.)[1]

Von **W. Dilthey** und **W. Nagel**

(Eingegangen am 20. März 1931)

A. Die zu einem Äthylenkörper führende Reaktion

Der Mechanismus der Reaktion Carbonylgruppen enthaltender Verbindungen, z. B. der Aldehyde mit Körpern, welche in Methyl- oder in Methylengruppen bewegliche Wasserstoffatome haben, ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Diese Reaktion vollzieht sich unter dem Einfluß von „Katalysatoren", als welche Säuren und Alkalien, vornehmlich aber organische Basen in Betracht kommen. Von den letzteren sind es hauptsächlich primäre und sekundäre Amine, welche praktisch in Frage kommen. Was bei diesen Umsetzungen interessiert, ist die Rolle, welche gewisse stickstoffhaltige Derivate des zu erwartenden Äthylenkörpers bei der Reaktion spielen.

Wenn z. B. Benzaldehyd und Acetophenon unter dem Einfluß von Piperidin zum Piperidino-Dihydrochalkon wird

a) $C_6H_5CHO + CH_3COC_6H_5 + NHC_5H_{10} \longrightarrow C_6H_5CH(N:C_5H_{10})-CH_2.CO.C_6H_5$

$\xrightarrow{-\text{Piperidin}}$ $C_6H_5.CH=CH.CO.C_6H_5$,

so ist zu entscheiden, ob dieses als Zwischenprodukt der Entstehung des Chalkons — entsprechend a) — anzusehen ist oder nicht. Diese Entscheidung wird dann unmöglich, wenn der zu erwartende Äthylenkörper befähigt ist, unter den Bedingungen

[1] V. Mitteilung: Dies. Journ. (2) **128**, 139 (1930).

der Kondensation selbst Piperidin zu addieren. Bei dem angeführten Beispiel ist dies der Fall. Benzal-Acetophenon addiert Piperidin so leicht, daß dem Zustandekommen des Piperidinokörpers die Bildung des Chalkons vorausgehen kann. Die Reaktion würde dann im Gegensatz zu a) folgendermaßen verlaufen können:

$$C_6H_5CHO + CH_3 . CO . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH . CO . C_6H_5$$

b) $\xrightarrow{+\ \text{Piperidin}}$

$$C_6H_5CH(N{:}C_5H_{10})—CH_2 . CO . C_6H_5$$

W. Dilthey und Birgit Stallmann[1]) haben nun vor kurzem an einem Beispiel einwandfrei zeigen können, daß die Reaktion im Sinne von a) verläuft. Dies gelang bei der Untersuchung des merkwürdigen Verhaltens von Dibenzylketon gegenüber Aldehyden. Dieses Keton besitzt Aldehyden gegenüber nur ein gut reaktionsfähiges Methylen, während das zweite nur schwierig, mit manchen Aldehyden gar nicht reagiert. Da Dibenzylketon ferner keine Neigung zeigt, mit Aldehyden unter Bildung eines 1,5-Diketons zu reagieren, also so, daß 2 Mol Keton mit einem Mol Aldehyd eine Molekel Wasser abgeben, eignet es sich für die Aufklärung der angeführten Reaktion besonders gut. Es wurde ermittelt, daß die ganze Reaktion in drei Einzelvorgänge zerlegt werden kann, die durch folgende Formeln erläutert werden:

1. $C_6H_5CHO + 2\,NH . C_5H_{10} \longrightarrow C_6H_5CH(N{:}C_5H_{10})_2 + H_2O$,

2. $C_6H_5CH(N . C_5H_{10})_2 + CO(CH_2 . C_6H_5)_2$

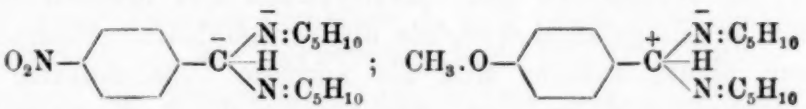
$$\longrightarrow C_6H_5CH(N{:}C_5H_{10})—CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5 + NH.C_5H_{10}$$

3. $C_6H_5CH(N{:}C_5H_{10})—CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}C(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5 + NHC_5H_{10}$$

[1]) W. Dilthey und B. Stallmann, Ber. 62, 1603 (1929).

Jede dieser drei Reaktionen kann für sich realisiert werden. Es reagiert also zuerst das Piperidin mit dem Aldehyd unter Bildung eines Benzal-bispiperidins und dieses setzt sich dann mit dem Methylenkörper zu einer Piperidinoverbindung um. Man hat angenommen, daß eine solche Reaktion unter vorhergehender Enolisierung des Methylenkörpers verläuft. Dibenzylketon enolisiert sich aber nicht, wenigstens läßt sich, worauf schon Francis E. Francis[1]) aufmerksam gemacht hat, eine Enolform mit den üblichen Reagenzien nicht nachweisen. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um eine Ionenreaktion handelt, denn von der Beständigkeit des Piperidinoaldehyds hängt die Geschwindigkeit der Reaktion ab. Ist der Piperidinoaldehyd labil, wie z. B. beim Anisaldehyd, so verläuft die Reaktion schnell, ist er stabil, wie bei Nitrobenzaldehyden, so geht der Reaktionsverlauf langsam vonstatten. Benzal-bispiperidin nimmt eine Mittelstellung ein. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten liegt vielleicht in folgender Betrachtung:



Durch die negativierende Wirkung der Nitrogruppe wird die positive Induktion des Aldehyd-C-Atoms abgeschwächt, die Bindung mit den negativen N-Atomen des Piperidins infolgedessen unpolarer, d. h. fester, die ganze Molekel daher reaktionsträger. Umgekehrt wirkt die Methoxygruppe verstärkend auf den positiven Charakter des Aldehyd-C-Atoms ein, wodurch die Tendenz zur Ionenabstoßung zwischen C und N erhöht und damit die ganze Molekel reaktionsfähiger wird.

Daß die Reaktion in der formulierten (1, 2, 3) Weise verlaufen könnte, hat schon E. Knoevenagel[2]) erkannt, da er bei Anwendung von Benzyliden-bispiperidin zu denselben Produkten kam wie bei getrenntem Zusammengeben aller drei Komponenten. Als er aber fand, daß der Piperidino-crotonsäureester (das Anlagerungsprodukt von Piperidin an die Enolform des Acetessigesters) ebenfalls zum Benzylidenacet-

[1]) Francis E. Francis, Journ. of Chem. Soc. **75**, 866 (1899).
[2]) E. Knoevenagel, Ann. **281**, 47 (1904).

essigester führte, glaubte er, der Enolform des Methylenkörpers größere Bedeutung beim Zustandekommen der Reaktion beimessen zu sollen und meinte, die Reaktion könne auf beiden Wegen verlaufen. Da, wie erwähnt, Dibenzylketon sich nicht nachweislich enolisiert, kommt für dasselbe in erster Linie der Reaktionsverlauf nach a) bzw. 1, 2, 3 in Frage.

Unsere Arbeiten trafen zusammen mit solchen von M. Rodionow[1]), welcher ebenfalls erkannt hatte, daß der Weg zu einem Äthylenkörper über ein Addukt desselben mit dem Amin führen müsse. Er wählte als Beispiel die Reaktion von Benzaldehyd mit Malonester unter dem Einfluß von Piperidin, deren Verlauf in der Kälte er folgendermaßen formulierte:

$$C_6H_5CHO + CH_2(COOH)_2 + HN.C_5H_{10} \rightarrow \underset{\displaystyle N:C_5H_{10}}{\overset{\displaystyle |}{C_6H_5CH}}.CH(COOH)_2 + H_2O$$

Demgegenüber hat nun neuerdings Theodor Böhm[2]) gezeigt, daß Rodionow und Postovskaja hier insofern einem Irrtum anheimgefallen sind, als die vermeintlichen Piperidinokörper nichts anderes sind als normale Piperidinsalze der entsprechenden Malonsäure. Somit haben die Rodionowschen Versuche keinerlei Beweiskraft mehr für die entwickelten Anschauungen.

Wir haben nun die Reaktion von Aldehyden mit Dibenzylketon unter dem Einfluß von Anilin untersucht. Da sich hierbei zeigte, daß die Reaktion ebensogut geht bei Verwendung von Arylidenanilin, wie beim Ansatz der Einzelkomponenten, so sind wir von den Schiffschen Basen ausgegangen. Dabei wurde kein Wert darauf gelegt, die verschiedenen Isomeren zu isolieren, zu denen Francis E. Francis[3]) bei diesem Verfahren gekommen ist, sondern es wurde hauptsächlich darauf geachtet, daß die erhaltenen Anilinokörper glatt unter Abspaltung von Anilin in die Aryliden-Dibenzylketone überführbar waren und daß letztere unter den Bedingungen der Reaktion

---

[1]) M. Rodionow, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 847 (1929) und M. Rodionow u. Postovskaja, ebenda **51**, 841 (1929).

[2]) Theodor Böhm, Arch. d. Pharmazie **267**, 702 (1929).

[3]) Francis E. Francis, Journ. of the Chem. Soc. **75**, 865 (1899).

Anilin nicht mehr anlagerten. Beides gelang einwandfrei: die Arylidenkörper des Dibenzylketons nehmen Anilin auch dann nur ungern auf, wenn sie ohne Lösungsmittel damit digeriert werden; in alkoholischer Lösung konnten selbst Spuren des Anilinokörpers nicht nachgewiesen werden. Damit war gezeigt, daß auch hier der Anilinokörper ein Zwischenprodukt der Reaktion ist, die nach 4, 5, 6 verläuft:

4. $C_6H_5CHO + H_2N.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH{=}N.C_6H_5 + H_2O$,

5. $C_6H_5CH{=}N.C_6H_5 + CO(CH_2.C_6H_5)_2$

$$\longrightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle NH.C_6H_5}{CH{-}CH}}.CO.CH_2.C_6H_5,$$

6. $C_6H_5\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle NH.C_6H_5}{CH{-}CH}}.CO.CH_2.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{C}.CO.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5NH_2$

Verglichen mit den unter 1, 2, 3 angeführten Reaktionen ergibt sich bei der Verwendung eines primären Amins 4, 5, 6 insofern ein Unterschied, als hierbei alle Reaktionen und speziell auch die unter 5 zwanglos als Anlagerungsreaktionen formulierbar sind. Bei sekundären Aminen, die für die Aufklärung der Reaktion maßgebender sind, ist dies nur noch dann der Fall, wenn der in Reaktion tretende Methylenkörper enolisierbar ist.

Ganz dieselben Verhältnisse wie bei 1, 2, 3 liegen vor, wenn man bei dieser Reaktion Diäthylamin als Kondensationsmittel verwendet; man erhält den Diäthylaminokörper

c) $R.\underset{\displaystyle N(C_2H_5)_2}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{CH{-}CH}}.CO.CH_2.C_6H_5$

$$\longrightarrow R.CH{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{C}.CO.CH_2.C_6H_5 + (C_2H_5)_2NH$$

als gut faßbares und analysierbares Produkt, welches aber das angelagerte Amin relativ leicht, schon beim Liegen an der Luft abgibt und in Aryliden-Dibenzylketon (c) übergeht und

demnach seinerseits das Amin in alkoholischer Lösung nicht wieder aufnimmt.

Es ist nun anzunehmen, daß der Verlauf der Reaktion entsprechend dem geschilderten auch in solchen Fällen stattthat, bei denen ein strenger Beweis deshalb nicht zu erbringen ist, weil der gebildete Äthylenkörper das Amin leicht aufnimmt. Dies ist z. B. der Fall bei der schon häufig untersuchten Reaktion von Benzaldehyd und Acetophenon unter dem Einfluß von Anilin, die bei Verwendung der Einzelkomponenten wie auch von Benzalanilin zum Anilino-Dihydrochalkon führt, also vermutlich denselben Weg einschlägt wie die vorstehend beschriebene Reaktion beim Dibenzylketon. Als bewiesen kann dies aber hier nicht gelten, da Chalkon unter den Bedingungen der Kondensation, also in alkoholischer Lösung, Anilin leicht und glatt aufnimmt.[1])

B. Die zu einem Di-Keton führende Reaktion

Es gelang E. Knoevenagel[2]) und seinen Schülern zu zeigen, daß die Reaktion eines Aldehyds mit reaktionsfähigen Methylenkörpern in vielen Fällen nicht bei dem Kondensationsprodukt 1:1, d. i. dem Äthylenkörper stehen bleibt, sondern daß mit 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Methylenkörper reagieren unter Bildung eines Aryliden-Di-Ketons, z. B.:

$$R.CHO + 2R.CH_2.CO.R \longrightarrow R.C\begin{matrix}CHR.CO.R\\H\\CHR.CO.R\end{matrix} + H_2O$$

Diese Reaktion verläuft außer unter dem Einfluß von Alkalien auch unter dem von organischen Basen.

Nachdem festgestellt war, daß hierbei als Zwischenprodukt der unter 2 angeführte Alkyl-amino-Körper auftritt, bestand die Möglichkeit, daß sich das Di-Keton unter doppelter Umsetzung folgendermaßen bilden könnte:

$$R.CH(N.R_2)-CH(R).CO.R + R.CH_2.CO.R \longrightarrow R.C\begin{matrix}R\\CH.CO.R\\H\\CH.CO.R\\R\end{matrix} + HN.R_2,$$

[1]) J. Tambor u. F. Wildi, Ber. **31**, 352 (1898) und St. v. Kostanecki u. G. Rossbach, Ber. **29**, 1488 (1896).

[2]) E. Knoevenagel, Ann. **281**, 28 (1894).

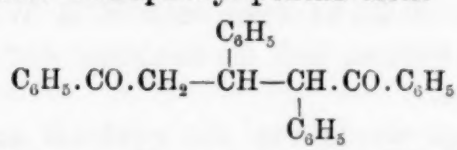
wobei als Resultat einer Ionenreaktion Amin sich wieder abspaltet.

Auf Grund von Untersuchungen, auf die wir noch zurückkommen, waren S. Ruhemann und E. R. Watson[1]) zu dem Schluß geführt worden, daß die Reaktion sich in diesem Sinne abwickeln müsse.

Diese Frage wurde von uns zunächst an den Piperidinaddukten von Benzal- und Anisal-Dibenzylketon geprüft, indem diese beiden mit je einer zweiten Molekel Dibenzylketon in Reaktion zu bringen versucht wurden. Das Resultat war aber durchaus negativ, obwohl die Umsetzung in Pyridinlösung in der Kälte und in der Hitze versucht wurde. Die Abspaltung des Piperidins erfolgte stets intramolekular unter Bildung der Äthylenkörper. Nun ist aber das bei dieser Reaktion zu erwartende 1,5-Diketon aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Dibenzylketon bis heute noch unbekannt, so daß unser Mißerfolg vielleicht durch Unbeständigkeit desselben und spontanen Zerfall in Aryliden-Dibenzylketon und Dibenzylketon zu erklären wäre. Deshalb wurde die Frage an solchen Körpern geprüft, welche bekannte, beständige, gut faßbare 1,5-Diketone zu geben befähigt sind. Ein solches 1,5-Diketon ist z. B. das von St. v. Kostanecki[2]) erstmalig dargestellte Benzyliden-Diacetophenon, welches aus dem Anilinaddukt des Chalkons mit Acetophenon nach folgender Gleichung zu erhalten versucht wurde:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}CH_2.CO.C_6H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Als besonders beständiges, schwer lösliches und daher gut zu erkennendes 1,5-Diketon darf das zuerst von F. Knoevenagel[1]) dargestellte Tetraphenyl-pentan-dion:

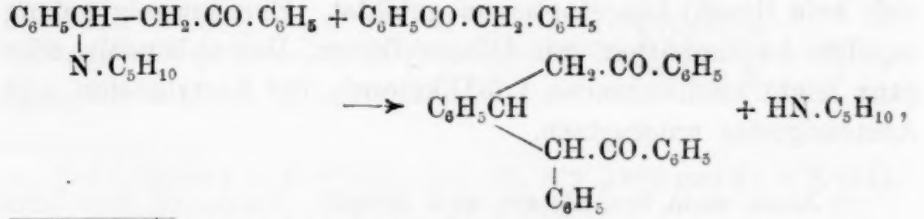


gelten. Dieses Keton wurde nun aus Piperidino-dihydrochalkon durch Umsetzung mit einem Mol Desoxybenzoin in verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten gesucht und zwar durch Erhitzen bis zum Siedepunkt, da in der Kälte auch bei wochenlangem Stehen kein Diketon gebildet wurde. Über das Resultat orientiert folgende

Tabelle 1

Angew. Menge: Chalkon + Piperidin in g	Angew. Menge: Desoxybenzoin in g	Lösungsmittel	ccm	T in °	Dauer des Erhitzens in Stdn.	Ausbeute: ber. in g	Ausbeute: gef. in g	Ausbeute: in %
2	1,62	abs. Äther	10	35	28,0	3,34	1	29,9
					+ 8,5		0,8	23,9
					+24,0		0,25	7,4
					60,5			61,2
1	0,8	Benzin	15	60–72	24	1,64	0,36	22
0,8	0,5	abs. Chloroform	10	61	24	1,03	0,19	18,4
1	0,8	abs. Alkohol	10	78	24	1,64	a) 0,30	18,3
							b) 0,26	15,8
1,2	1	abs. Benzol (thiophenfrei)	5	80	24	2,06	a) 0,37	17,9
							b) 0,27	13,1
1,2	1	Toluol	10	110	24	2,06	a) 0,20	9,7
							b) 0,23	11,1

Wie ersichtlich, bildet sich das Diketon in allen untersuchten Lösungsmitteln mit mehr oder weniger großer Ausbeute, am besten noch in Äther, so daß man die Vermutung hegen könnte, es sei die Umsetzung wirklich in dem angestrebten Sinne:



[1]) E. Knoevenagel, Ann. 281, 49 (1884).

also unter intermolekularer Abspaltung von Piperidin und gleichzeitiger Bildung von Diketon verlaufen. Betrachtet man jedoch die Zeit, die zur Umsetzung nötig war, so wird ein solcher Schluß recht zweifelhaft. In Äther, in dem die Ausbeute schließlich auf etwa 60% gesteigert werden konnte, war ein derart langes Erhitzen nötig, daß die Umsetzung pro Stunde nur 1% betrug! Durch Zusatz von überschüssigem Piperidin zu der ätherischen Lösung — um eine eventuelle Enolisierung des anzulagernden Desoxybenzoins zu erleichtern —[1]) wurde keine Änderung des Reaktionsverlaufes erzielt.

Hiernach wäre es doch nicht ausgeschlossen, daß der Prozeß so verliefe, daß der Piperidinokörper zunächst intramolekular ein Mol Piperidin verliert und daß der so gebildete Äthylenkörper alsdann seinerseits Desoxybenzoin zum Tetraphenyl-pentan-dion addiert. Ein daraufhin angesetzter Versuch, die Addition von Desoxybenzoin an Chalkon in ätherischer Lösung unter Zusatz von zur Bildung des Piperidinodihydrochalkons unzureichender Menge Piperidins zu erzielen, brachte nach eintägigem Erhitzen die Bildung des Diketons in geringer Menge und hatte zur Folge, daß nunmehr das Verhalten der beiden Komponenten beim Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln ohne Basenzusatz geprüft wurde.

Die folgende Tab. 2 zeigt, daß in Äther (35°), Alkohol (78°), Benzol (80°), Toluol (92°) noch keine Spur Addition stattgefunden hatte, daß aber bei 101° in Hexahydrotoluol die Addition beginnt und sich in reinem Toluol (111°) in 24 Stunden auf gegen 30% steigert. Die Addition erscheint im wesentlichen abhängig von der Temperatur (vgl. Toluol), weniger von der Art des Lösungsmittels, da sie sogar in Eisessig vonstatten geht.

Das Lösungsmittel kann auch ganz entbehrt werden, wie folgende Tab. 3 zeigt, in welcher die Bildung des Diketons ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator durch Erhitzen im Schmelzfluß nachgewiesen wird.

---

[1]) Nach K. H. Meyer, A. 398, 56 (1913) wirkt Piperidin enolisierend, nach R. Schiff, B. 31, 602 (1898) wirken Spuren von Piperidin ketisierend.

Tabelle 2

Lösungsmittel	Temperatur in °	Zeit des Erhitzens in Stdn.	Versuchsergebnis	Ausbeute in g	Ausbeute in %
Abs. Äther . . .	35	24	Ausgangsstoffe	—	—
Abs. Benzol . . . (thiophenfrei)	80	24	„	—	—
Abs. Alkohol . .	78	24	„	—	—
Toluol rein . . .	92	24	„	—	—
Hexahydrotoluol .	101	25	1,5-Diketon	a) 0,05	2,5
				b) 0,16	8,0
Isobutylalkohol . .	111	24	„	a) 0,3	15
				b) 0,2	10
Toluol rein . . .	110	24	„	a) 0,65	32,5
				b) 0,5	25,0
Eisessig	118	24	„	a) 0,48	24
				b) 0,3	15

Angewandt wurden in jedem Falle 1 g Desoxybenzoin und 1,06 g Chalkon in je 5 ccm Lösungsmittel. Die Versuche, die ein positives Ergebnis brachten, wurden je zweimal durchgeführt (a, b).

Tabelle 3

Versuch	Temperatur der Schmelze	Zeit des Erhitzens in Stdn.	Versuchsergebnis	Ausbeute in g	Ausbeute in %
a)	95°	3	Ausgangsstoffe	—	—
b)	116	7	„	—	—
c)	123	3	Körper vom Schmelzpunkt 183—185°	0,24	12
d)	147	3	Zähes Öl; mit Alkoholkörper 180—181°	0,38	19
e)	144—154°	$2^1/_4$	Schmp. 176—180°	0,4	20
f)	154—165°	$9^1/_2$	Schmp. 160—170°	0,3	15

Die Schmelze wurde in einem Quarzkölbchen durchgeführt, so daß eine etwaige katalytische Beeinflussung durch Glasbestandteile nicht in Frage kommt. Die Ausbeute ist auch hier schwankend und relativ gering. Daß dies nicht auf mangelhafter Beständigkeit des Tetraphenylpentandions beruht, zeigte ein Versuch, bei dem das Diketon mehrere Stunden bei 175—190° im Schmelzfluß gehalten wurde. Hierbei hatte sich nur spurenweise Chalkon gebildet, während der größte

Teil unverändert blieb. Ebensowenig wird das Diketon bei stundenlangem Kochen in Toluollösung verändert.

Vielleicht ist dies der erste Fall, in dem eine dieser sonst unter dem Einfluß von Alkali oder organischen Basen verlaufenden Reaktionen ohne Katalysator hat realisiert werden können. Die Bedeutung dieser Tatsache liegt nun darin, daß der zum Dikörper führende Mechanismus in anderer Beleuchtung erscheint, als in neuerer Zeit vielfach angenommen wird. Denn wenn der aus der Kondensation von Aldehyd und Methylenkörper (1 : 1) entstehende Äthylenkörper befähigt ist, mit Methylenverbindungen zum Dikörper zusammen zu treten, dann darf diese Fähigkeit auch bei Gegenwart eines Katalysators nicht vernachlässigt werden. Wenn die Anlagerungsreaktion von Desoxybenzoin an Chalkon im Schmelzfluß bei 120°, im Lösungsmittel bei 100° beginnt, so fällt es nicht schwer, sich vorzustellen, daß die Gegenwart eines die Äthylengruppe aktivierenden Amins die Reaktionstemperatur noch weiter bis auf 35° in siedendem Äther herabsetzen kann. Diese Aktivierung könnte einfach in einer Anlagerung und Wiederabspaltung des Alkalis bzw. des organischen Amins bestehen. Die Äthylenlücke wäre also gewissermaßen dauernd in statu nascendi, und somit schon bei niederer Temperatur reaktionsfähig.

Die vorliegenden Versuche würden demnach den Weg vom Aldehyd zum 1,5-Diketon mit Piperidin folgendermaßen zu formulieren gestatten:

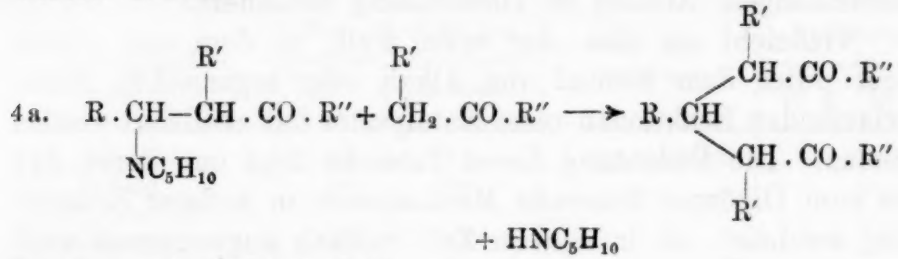
1. $$R.CHO + 2HN:C_5H_{10} \longrightarrow R.CH(N:C_5H_{10})_2 + H_2O\,,$$

2. $$R.CH(N:C_5H_{10})_2 + R'.CH_2.CO.R'' = R.\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{CH}}.CO.R'' + HN:C_5H_{10}\,,$$

3. $$R.\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{CH}}.CO.R'' \longrightarrow R.CH=\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}.CO.R'' + HN:C_5H_{10}\,,$$

4. $$RCH=\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}.CO.R'' + \overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{CH_2}}.CO.R'' \longrightarrow R.CH\begin{cases}\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{CH}}.CO.R'' \\ \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}.CO.R''\end{cases}\,,$$

während die von S. Ruhemann und E. Watson[1]) befürwortete Reaktion



4a. $R.CH(NC_5H_{10})-CH(R').CO.R'' + CH_2(R').CO.R'' \longrightarrow R.CH[CH(R').CO.R''][CH(R').CO.R''] + HNC_5H_{10}$

weniger wahrscheinlich ist.

Versuche

1,2,4-Triphenyl-1-phenylamino-3-oxo-butan,

$C_6H_5.CH(NHC_6H_5).CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$

Bei der Kondensation von Dibenzylketon mit Benzalanilin wurden von F. E. Francis[2]) unter verschiedenen Bedingungen 3 Isomere beobachtet, auf deren Isolierung hier verzichtet wurde. Bei einem Ansatz von 10 g (1 Mol) Dibenzylketon, 8,6 g Benzalanilin in 60 ccm Alkohol erhält man nach Beendigung der Krystallisation (2—8 Wochen) und einmaligem Umkrystallisieren des in einer Ausbeute bis zu 85% erhaltenen, verschieden schmelzenden Rohprodukts aus warmem Benzol rein weiße Nadeln vom Schmp. 177°.

Zu demselben Körper gelangt man in annähernd derselben Ausbeute, aber in kürzerer Zeit (10 Tage), wenn man von den 3 Komponenten (Dibenzylketon, Benzaldehyd und Anilin 1 : 1 : 1 in wenig Alkohol) ausgeht. Bei dieser und den folgenden Kondensationen färben sich die Mutterlaugen allmählich braunrot.

In diesem Anilinokörper sitzt das Anilin sehr fest. Es kann aber durch längeres Kochen mit Eisessig–Salzsäure unter Bildung des bei 86° schmelzenden Benzaldibenzylketons[3]) abgespalten werden. Letzteres nimmt auch nach mehrwöchigem Stehen in konzentriert alkoholischer Lösung kein Anilin wieder auf.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 866 (1899).

[3]) Goldschmidt u. Knöpfer, Monatsh. **20**, 734 (1899).

1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylamino-2,4-diphenyl-3-oxo-butan,

(p) $CH_3O.C_6H_4.CH(NHC_6H_5).CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$

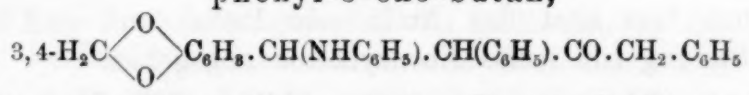
10 g Dibenzylketon, 10 g Anisalanilin in 30 ccm Alkohol scheiden nach 12 Tagen 50%, nach über 3 Wochen 86% an gegen 130° schmelzendem Rohprodukt ab, aus dem nach zweimaligem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 145—147° erhalten werden. Denselben Körper, Schmelzpunkt 147°, erhält man auch beim Ansatz von Dibenzylketon, Anilin und Anisaldehyd (1 : 1 : 1).

0,1434 g Subst.: 3,9 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{29}H_{27}O_2N$ Ber. N 3,3 Gef. N 3,12

Durch längeres Kochen mit Salzsäure in Eisessig läßt sich auch hier das Anilin abspalten unter Bildung von Anisaldibenzylketon.[1]) Trotzdem also das Anilin sehr fest gebunden ist, nimmt der Anisalkörper beim Stehen in reinem Anilin dieses auch nach mehreren Wochen nicht auf.

1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-1-phenylamino-2,4-diphenyl-3-oxo-butan,



Aus 10 g Dibenzylketon, 10,7 g Piperonalanilin in 35 ccm Alkohol wird nach mehreren Wochen in einer Ausbeute von 92% der Theorie ein Rohprodukt erhalten, das nach einmaligem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 164—166° ergibt. Dasselbe Produkt erhält man bei einem Ansatz der 3 Komponenten in wenig Alkohol.

0,1307 g Subst.: 3,55 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{29}H_{25}O_3N$ Ber. N 3,2 Gef. N 3,1

1,2,4-Triphenyl-1-diäthylamino-3-oxo-butan,

$C_6H_5.CH[N(C_2H_5)_2].CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$

2,8 g Dibenzylketon (1 Mol), 1,4 g Benzaldehyd (1 Mol), 2 g Diäthylamin (2 Mol) in 5 ccm Alkohol erstarren nahezu vollständig nach 3—4 Tagen. Nach vorsichtigem Umlösen aus Aceton erhält man in 50prozent. Ausbeute lange, farblose Prismen vom Schmp. 117—118°.

[1]) Hertzka, Monatsh. 26, 227 (1905).

0,1502 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{26}H_{29}ON$ Ber. N 3,77 Gef. N 3,89

In diesem Körper ist das Diäthylamin nur locker gebunden, da dasselbe schon beim Liegen an der Luft oder auch in verschlossenem Gefäß abgegeben wird, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Auflösen der Substanz in Eisessig genügt daher schon, um nach einiger Zeit Benzaldibenzylketon zur Abscheidung zu bringen. Auch beim Umlösen aus Aceton oder Alkohol wird Diäthylamin abgegeben.

1-(4-Methoxyphenyl)-1-diäthylamino-2,4-diphenyl-3-oxo-butan,

$p\text{-}CH_3O.C_6H_4—CH[N(C_2H_5)_2].CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$

Die Kondensation wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie bei der Benzaldehydverbindung. Es ergaben sich in einer Ausbeute von gegen 60% der Theorie aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 137°.

0,1456 g Subst.: 4,45 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{27}H_{31}O_2N$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,6

Auch hier sitzt das Amin sehr locker und wird leicht unter Bildung von Anisaldibenzylketon abgegeben.

1-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-1-diäthylamino-2,4-diphenyl-3-oxo-butan,

$CH_2O_2.C_6H_3.CH[N(C_2H_5)_2].CH(C_6H_5).CO.CH_2.C_6H_5$

Der Ansatz war derselbe, wie bei den beiden voranstehenden Kondensationen, der Verlauf etwas langsamer, die Ausbeute 70% der Theorie. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 134—135°. Der Körper ist beständiger als die beiden vorher beschriebenen, geht aber doch leicht in Piperonaldibenzylketon über.

0,1421 g Subst.: 4,2 ccm N (20°, 775 mm).

$C_{27}H_{29}O_3N$ Ber. N 3,4 Gef. N 3,5

Kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon bei Gegenwart von Anilin

$C_6H_5.CH(NHC_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$

Dieses Anilinaddukt des Chalkons, welches aus Benzol in farblosen Nädelchen mit zwischen 167 und 170°, meist bei

168—169° liegendem Schmelzpunkt ausfällt, erhält man in durchschnittlich dreiwöchiger Kondensation, wenn molekulare Mengen von Benzaldehyd, Acetophenon und Anilin oder von Benzalanilin und Acetophenon in wenig Alkohol aufeinander einwirken. Ausbeute über 50%.

Denselben Körper erhält man aber auch, wie schon J. Tambor und F. Wildi[1]) gezeigt haben, durch Anlagerung von Anilin an Chalkon, wenngleich diese Forscher den Schmelzpunkt 175° angeben.

Aber auch bei einem Ansatz von 1 Mol Benzaldehyd, 1 Mol Anilin (1 Mol Benzalanilin) auf 2 Mole Acetophenon erhält man im Laufe von etwa 3 Wochen nur das Anilinaddukt des Benzalacetophenons als farblose Krystalle vom Schmp. 168 bis 169°.

0,1026 g Subst.: 4,2 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{21}H_{19}ON$ Ber. N 4,65 Gef. N 4,64

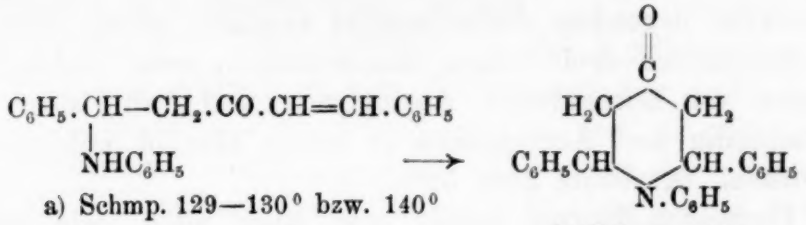
Beim Erwärmen in Eisessig geht das Anilinaddukt unter Abgabe von Anilin in Chalkon über.

Diese Versuche zeigen, daß der Anilinokörper sich infolge seiner Beständigkeit und schwereren Löslichkeit auch dann bildet, wenn dem Ansatz entsprechend Benzaldiacetophenon sich hätte bilden sollen.

Die Umsetzung von Aceton mit Benzaldehyd und Anisaldehyd bei Gegenwart von Anilin

Obwohl man die Kondensation von Benzaldehyd, Aceton und Anilin, oder von Benzalanilin und Aceton in verschiedenen Verhältnissen verlaufen ließ, immer, also auch, wenn auf 1 Mol Aceton ein oder mehr Mole Aldehyd kamen, reagierten beide CH_3-Gruppen des Acetons unter Bildung eines Dibenzalacetonaddukts. Dieses enthielt jedoch stets nur eine Anilinmolekel a), ganz entsprechend den Angaben von Bertini[2]) und im Gegensatz zu C. Mayer.[3]) Dies ist verständlich bei dem bei 205° schmelzenden Piperidonderivat b), das aus dem offenen, gelben

[1]) Ber. **31**, 352 (1898).
[2]) Gaz. chim. Ital. **29**, II, 24 (1899).
[3]) Bull. **31**, 953 (1904).

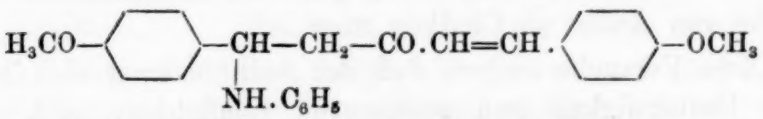


a) Schmp. 129—130° bzw. 140°

b) Schmp. 205°

Anilinokörper a) durch Ringschluß entsteht. a) nimmt keine zweite Molekel Anilin auf und gibt die angelagerte in Eisessig unter Bildung von Dibenzalaceton ab. Der Körper b) spaltet ebenfalls leicht Anilin ab und zwar schon beim Kochen mit Eisessig.[1]) Den Anilinokörper a) erhielt Bertini[2]) in zwei Modifikationen vom Schmp. 129—130° und 141°, was bestätigt wurde. Dagegen gelang es nicht, nach E. Fromm und J. L. Mc Kee[3]) den niedriger schmelzenden Körper bis zum Schmp. 139—140° zu bringen.

Anilinaddukt von Dianisalaceton



2 g Aceton (1 Mol.) und 14,5 g Anisalanilin (2 Mol.) wurden in 100 ccm Alkohol zunächst 2 Tage gekocht. Nach längerem Stehen setzte dann langsam Krystallisation ein. Nach mehreren Monaten erhält man in einer Ausbeute von 40—50% der Theorie aus Benzol umgelöst gelbe Prismen, die bei 141 bis 142° schmelzen.

0,1389 g Subst.: 4,2 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{25}H_{25}O_3N$ Ber. N 3,6 Gef. N 3,42

Durch Abspalten von Anilin in Eisessig wird Dianisalaceton erhalten. Ein Isomeres wurde nicht gefunden.

Dianisalaceton nimmt also auch nur eine Molekel Anilin auf.

---

[1]) P. Petrenko-Kritschenko, Ber. 42, 3693 (1909) gelangten zu demselben Resultat durch Einleiten von HCl in die Benzol-Lösung des Piperidons.

[2]) A. a. O.

[3]) Ber. 41, 3656 (1908).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Herstellung einiger Säureester

Von **F. Adickes, W. Brunnert** und **O. Lücker**

(Eingegangen am 15. April 1931)

Für unsere Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution der Säureester auf ihre Fähigkeit, in Äther mit alkoholfreien Metallalkoholaten Anlagerungsverbindungen zu bilden[1]), mußten wir eine große Anzahl von Estern herstellen. Dabei erschien es in vielen Fällen interessant und lohnend, die Darstellungsweisen und den Reaktionsverlauf näher zu prüfen, woraus sich dann zum Teil wesentliche Verbesserungen in den Ausbeuten ergaben. Im folgenden sind die Resultate dieser Untersuchungen an Methantricarbonsäure-triäthylester, Chlormethan-tricarbonsäure-triäthylester, Äthan-hexacarbonsäure-hexaäthylester, Oxalsäure-monoäthylester-chlorid, Kaliummalonsäure-diäthylester, Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester, Diäthoxy-malonsäure-diäthylester, Phosphorsäure-triphenylester, Essigsäure-phenylester, Oxalsäure-diphenylester und Ameisensäure-phenylester wiedergegeben.

Für die Ermöglichung der Mitarbeit der Herren Doktoren Brunnert und Lücker bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts zu größtem Dank verpflichtet.

Methantricarbonsäure-triäthylester (Lücker)

Der Ester wurde nach dem von Scholl und Egerer[2]) für den Methantricarbonsäure-trimethylester beschriebenen Verfahren, das die früheren Vorschriften zur Äthylestersynthese von Conrad und Guthzeit[3]) und von Michael[4]) etwas modifiziert, aus Natriummalonester[5]) (8,9 g = 0,39 Mol Natrium,

[1]) Letzte Mitteilung: Ber. **63**, 3012 (1930).
[2]) Ann. Chem. **397**, 355 (1913). [3]) Ann. Chem. **214**, 32 (1882).
[4]) Dies. Journ. [2] **37**, 476 (1888).
[5]) Hergestellt wie früher beschrieben: Ber. **59**, 2527 (1926).

67 g = 0,42 Mol Malonester) und Chlorameisenester (39 g = 0,36 Mol) in Benzol hergestellt. Die Ausbeute steigerte sich allerdings durch längeres Erhitzen (8—10 Stunden), erreichte aber nie die von Philippi, Hanusch und v. Wacek[1]) angegebene Höhe von 80%, sondern betrug 60—65%, berechnet auf Chlorameisenester. In Äther, dessen besseres Lösungsvermögen für Natriummalonester eine Verbesserung erhoffen ließ, war die Ausbeute dieselbe. Da so das Abfiltrieren des Natriummalonesters, der sich am bequemsten aus Natriumpulver in Äther herstellen läßt[2]), gespart wird, ist die Darstellung in Äther ebenso vorteilhaft. Ein anderer Versuch wurde mit Kaliummalonester durchgeführt, der sich sehr bequem direkt in Benzol aus kompakten Kaliumstücken und Malonester (im Gegensatz zum Natriummalonester) herstellen läßt, wobei bei einem kleinen Malonesterüberschuß beim Stehenlassen über Nacht leicht vollständige Umsetzung eintritt. Der Kaliummalonester scheidet sich in voluminöser, gallertiger, also für Umsetzungen sehr geeigneter Form ab. Die Ausbeute betrug aber auch so nur wenig mehr, nämlich 69%.

Die Untersuchung des abfiltrierten Salzes ergab, daß eine Ausbeutesteigerung durch längeres Erhitzen nicht zu erhoffen ist. Natrium- und Chlorbestimmung und die Gewinnung des darin enthaltenen Esters durch Ansäuern, Ausäthern und Destillieren ergaben, daß das Salz nur aus Natriumchlorid und Natrium-methan-tricarbonsäure-ester besteht, also keinen noch umsatzfähigen Natriummalonester mehr enthält. Als Nebenprodukt entsteht etwas Methan-tetracarbonsäurester.

Zur Aufklärung der Reaktion wurden nun quantitative Versuche über den Umsatz angestellt. Bei einem Versuch in Äther wurden von den angewandten 67 g Malonester 28,4 g unumgesetzt, 34,8 g als Methan-tricarbonsäure-ester, 0,5 g als Methan-tetracarbonsäure-ester, also 63,7 g zurückerhalten. Der Rest von 5% geht auf Destillationsverluste oder ganz geringfügige Zersetzung. Von den 39 g angewandten Chlor-ameisenesters wurde das Chlor von 29,4 g in dem abgeschiedenen Salz gefunden, 4 g Ester wurden im Filtrat durch Zersetzung mit Natriumäthylat und Chlorbestimmung festgestellt. Fraktionen

[1]) Ber. 54, 901 (1921). [2]) Vgl. Anm. 5, S. 163.

über dem Kochpunkt des Chlorameisenesters bis zu dem des Malonesters wurden nicht gefunden. Die Gewichtsmenge des über dem Ätherkochpunkt siedenden war nur 1,5 g mehr, als durch die Chlorbestimmung an Chlorameisenester in eben diesen Fraktionen gefunden wurde. So ist die Bildung von nennenswerten Mengen etwa als Zersetzungsprodukte in Betracht kommender Körper wie Ameisenester, Essigester oder Kohlensäurediäthylester ausgeschlossen.

5,4 g gehen also beim Chlorameisenester auf Destillationsverlust, was bei der Flüchtigkeit des Esters möglich ist. Eine Zersetzung in Kohlenoxyd und Äthylchlorid kommt nicht in Betracht, da keine Kohlenoxydentwicklung festgestellt werden konnte. Nun sollte aber nach dem als Salz gefundenen Chlor die Ausbeute an Methantricarbonsäureester 75 % betragen, gefunden wurden indessen nur 59 %. Setzt man den beim Malonester gefundenen Verlust in Methan-tricarbonsäure-ester umgerechnet als Destillationsverlust ein, so bleibt dann eine Ausbeute von 64,4 % doch immer noch um ungeklärte 10 % hinter der berechneten zurück. Das kann nur eine Zersetzung des Chlorameisenesters unter Bindung des Chlors an Natrium bedeuten. Es müßte Kohlendioxyd entwickelt werden. In der Tat wurde in vorgelegtem Barytwasser eine beträchtliche Carbonatfällung hervorgerufen.

Ein Ansatz in Benzol ergab ein ähnliches Bild. Beim Malonester wurden aus unumgesetzt zurückerhaltenem Ester und der Methan-tricarbonsäureester-Ausbeute 8,5 g = 12,7 % Verlust berechnet, beim Chlor-ameisenester aus den Chlorbestimmungen im Salz und im abdestillierten Benzol ein Verlust von nur 2,3 g = 5,9 %. Aber wieder entsprach die Methan-tricarbonsäureester-Ausbeute nicht dem abgeschiedenen Chlorid. Statt 88prozent. wurde 71prozent. Umsetzung gefunden

In einem andern Ansatz mit Benzol wurde deshalb das während der Reaktion entwickelte Gas durch Absorption des Kohlendioxyds in einem 8-Kugelrohr mit Kalilauge und Gasanalyse des über Wasser aufgefangenen Gasrestes untersucht. Wenn man von den beiden vorhergehenden Versuchen das Mittel des Verlustes an Malonester als Maß für Destillations- und sonstige Verluste bei der Verarbeitung mit 9 % nimmt, bleibt ein unerklärter Verlust an Ausbeute von etwa 8 %, der

einer Entwicklung von 3 g Kohlendioxyd entspräche. Gefunden wurden 1,5 g Kohlendioxyd und nicht mehr als 0,05 g Kohlenoxyd. Der Stickstoff enthielt noch ein mit schwach leuchtender, ungefärbter Flamme brennendes Gas, wohl Äthan, in einer Menge von 210 ccm, also die nur rund 0,41 g CO_2 äquivalente Menge. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß der Rest der Kohlensäure erst beim Aufarbeiten mit Wasser und Säure aus einer intermediären Verbindung

$$C_2H_5OC.CH:C(OC_2H_5)OCOOC_2H_5$$

neben Äthan entstand und der Beobachtung entging.

Ungeklärt bleibt vor allem, warum der Chlorkohlensäureester sich nicht quantitativ umsetzt. Das zweifellos vorhandene Gleichgewicht zwischen der Natriumverbindung des Malonesters und des Methantricarbonsäure-esters ist hierfür eigentlich kein genügender Grund. Man sollte dann, da sich die letztere unter ähnlichen Bedingungen zu Methantetracarbonsäure-ester umsetzt, die Bildung eben dieses Esters in größerer Menge erwarten.

Chlor-methan-tricarbonsäure-triäthylester (Lücker)

Methan-tricarbonsäure-ester wurde mit einem Mol Sulfurylchlorid 2 Stunden auf 100° am Rückfluß erhitzt, sodann im Vakuum destilliert. Da der so erhaltene Ester bei der Chlorbestimmung nach Carius noch 1% zu wenig Chlor zeigte, wurde er nochmals mit $^1/_4$ Mol Sulfurylchlorid in gleicher Weise behandelt. Sdp. 10 mm 145—147°.

0,4528 g Subst.: 0,0605 g Cl. Ber. Cl 13,34 Gef. Cl 13,38.

Äthan-hexacarbonsäure-hexaäthylester

Zunächst versuchten wir den Ester durch Kochen des Brom-methan-tricarbonsäureesters mit Natriumjodid in Aceton nach Finkelstein[1]) herzustellen, der auf diesem Wege den Äthan-tetracarbonsäureester in guter Ausbeute herstellen konnte. Zwar wurde das Jod in großer Menge abgeschieden, aber die Vereinigung der Molekülreste zu Äthan-hexacarbonsäureester trat nicht ein. Es wurde nur ein geringer Destillationsrückstand erhalten, der auch beim Impfen mit dem reinen Ester nicht krystallisieren wollte. Der Siedepunkt des zurückerhaltenen im Vakuum bis 175° Badtemperatur übergehenden Esters deutet auf Methan-tricarbonsäureester. Damit waren wir zum selben Resultat gekommen wie die früheren Bearbeiter Mulliken[2]) und Philippi, Hanusch und

[1]) Ber. 43, 1532 (1910). [2]) Amer. chem. Journ. 15, 527 (1893).

v. Wacek[1]), daß sich nämlich dieser Ester nur auf elektrolytischem Wege herstellen läßt.

Philippi hat die Ausbeute bei der Elektrosynthese gegenüber Mulliken schon von 12% Rohausbeute auf 20% Reinausbeute gesteigert. Eine weitere Steigerung läßt sich durch intensive Kühlung und das Elektrolysieren in einem Wasser-Aceton-Alkoholgemisch erzielen. Die Temperatur stieg nicht über 15°, wobei die Zersetzung zu Malonester ganz zurücktritt.

Es wurde deshalb in einer Platinschale elektrolysiert, die in einem eng schließenden Wasserbadring auf einen eben passenden Trichter gesetzt wurde, so daß ihr unterer Teil bis auf einen ungefähr $^1/_2$ cm über den Wasserbadring herausragenden Rand sich in dem Trichter befand. Dieser wurde über einem Topf mit Eiswasser und Flüssigkeitspumpe befestigt, und nun das Eiswasser durch das Trichterrohr eingepumpt, so daß es über den Trichterrand überfließend wieder in den Topf gelangte. In der Platinschale wurde mit einem kleinen Glasschaufelrührer, der die Flüssigkeit nach oben wirbelte, intensiv gerührt. Die Stromleitung zur Schale geschah durch den Wasserbadring, als Anode diente ein kreisförmiger Platindraht möglichst nah am Schalenboden. Es ist natürlich unnötig, wie die bisherigen Darsteller von mühsam hergestelltem Natrium-methan-tricarbonsäureester auszugehen, der im Wasser ja doch hydrolysiert wird. Man nimmt Ester und das Äquivalent an Natriumhydroxyd, wobei der Ester zunächst nicht ganz in Lösung geht. Bei einem Ansatz von 30 g Methantricarbonsäureester, 5,2 g Natriumhydroxyd wurde mit 5—6 Amp. bei 16 Volt mit einer 16 cm langen Drahtringanode von etwa $4^1/_2$ qcm Oberfläche 4 Stunden elektrolysiert, wobei sich der entstehende Hexaester schon in halbfesten Klumpen geballt abschied. Er wurde herausgefischt, damit die Rührung ungestört blieb. Nach dem Ansäuern, bei dem erhebliche Kohlendioxydentwicklung beobachtet wurde, Ausäthern und Abdestillieren der bis 175° übergehenden Anteile (nur 3 g hauptsächlich Malonester) wurde an Rohöl 50% erhalten. Beim Krystallisieren unter Zusatz von etwas Äther war davon die Hälfte ohne weiteres rein.

Weit besser noch war die Ausbeute, als nicht in Wasser,

[1]) Ber. 54, 895 (1921).

sondern in einem Aceton-Wasser-Alkoholgemisch elktrolysiert wurde:

4,3 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser wurden zu 25 g Methantricarbonsäureester in 20 ccm Aceton und 30 ccm Alkohol gegeben. Bei 10° wurde mit der Drahtringanode (16 cm) bei 2 Amp. und 24 Volt 6 Stunden elektrolysiert. Diesmal wurde 80% an Rohölausbeute und fast der ganze Rest des eingesetzten Tricarbonsäureesters unversehrt zurückerhalten. Die Ausbeute an ohne weiteres nach Ätherzusatz rein krystallisierendem Ester betrug 50% des Ausgangsmaterials. Schmelzpunkt scharf 104°. Die Bildung des Hexaesters beruht auf dem Zusammenschluß der entladenen Methan-tricarbonsäure-esterionen, nicht auf anodischer Oxydation, denn ein Versuch in schwefelsaurer Acetonlösung erbrachte keinen Hexaester.

Der reine Ester ist im Hochvakuum vollkommen unzersetzt destillierbar. Sdp. 0,6 mm 172—173°. Wir destillierten deshalb auch die nicht krystallisierenden Ölrückstände der beiden Darstellungen und erhielten aus 15 g noch 3,5 g reinen Ester. Dabei zeigte es sich, daß beim bisher angewandten Erhitzen im Vakuum bis auf 175° noch nicht aller Methantricarbonsäureester abgegangen war.

Oxalsäure-monoäthylester-chlorid

Die Versuche zur Verbesserung der Darstellung wurden vor der Veröffentlichung von Bert und von Barré[1]) unternommen, die bei dem Verfahren nach Anschütz mittels Phosphorpentachlorid und Oxalester die Ausbeute an phosphorfreiem Endprodukt auf 80% steigern konnten, wenn sie das Phosphorpentachlorid selbst in größter Reinheit hergestellt hatten. Das Dielssche[2]) Verfahren benützt Thionylchlorid und die freie Estersäure, die aber nur in schlechter Ausbeute zu erhalten ist.

Da Thionylchlorid wegen der leichteren Abtrennbarkeit vom Reaktionsprodukt und der Möglichkeit, das Handelsprodukt zu verwenden, große Vorzüge hat, ließ ich es auf das estersaure Kaliumsalz einwirken, das man durch kleine Abände-

[1]) Bert, Bull. [4] 37, 1401 (1925); 41, 1165 (1927); Barré, ebenda 41, 47 (1927). [2]) Ber. 37, 3678 (1904).

rungen in der Claisenschen[1]) Darstellungsweise mit 95—97% Ausbeute erhält.

100 ccm Wasser, 100 g Kaliumacetat und 143 g Oxalsäurediäthylester werden unter häufigem Umschütteln oder Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Flüssigkeit homogen wird, was etwa 4 Stunden dauert. Dann wird im Vakuum auf 100 ccm eingedampft, das doppelte Volum Alkohol zugesetzt und mit dem 6 fachen Volum Äther das Salz ausgefällt. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch Abdestillieren des Alkohols und Äthers und erneutes Eindampfen im Vakuum noch eine kleine Menge Salz gewinnen.

Dagegen ließ sich die Ausbeute an Oxalesterchlorid bei dem Umsatz von Thionylchlorid mit dem oxalestersaurem Kalium nicht über 60—70% steigern. Es war im wesentlichen einerlei, ob man bei der Zugabe kühlte oder nicht, ob man mit molaren Mengen oder Thionylchloridüberschuß, mit Äther verdünnt oder ohne Lösungsmittel, ungeschützt oder unter Lichtabschluß, mit gewöhnlichem oder besonders gereinigtem Thionylchlorid, 15 Stunden oder länger erhitzte und dann im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck destillierte. Am einfachsten verfährt man folgendermaßen: 50 g Salz werden mit absolutem Äther durchfeuchtet und nun 80 g Thionylchlorid unter Eiskühlung zugetropft. Dann läßt man auf Zimmertemperatur kommen und erhitzt darauf am Rückfluß auf dem Wasserbad 15 Stunden. Dann wird abgesaugt, mit absolutem Äther ausgewaschen und destilliert. Wird ein langhalsiger Kolben mit eingehängter Glasbandspirale verwendet, so destillieren zwischen der Thionylchloridfraktion (bis 84°) und der Oxalesterchloridfraktion (125—138°) nur wenige Tropfen.

Der Verlauf der Umsetzung wurde mit Brunnert noch näher untersucht: Bei der Reaktion wurde weder Kohlendioxyd noch Kohlenmonoxyd in beträchtlicherer Menge frei. Von der entwickelten Schwefeldioxydmenge entfielen etwa $^1/_7$ auf die Zeit vor der Erhitzung. Die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Salz findet aber trotzdem auch bei Kühlung sehr schnell statt, so daß schon nach 2 Stunden nur noch 5% des Salzes unumgesetzt sind (Cl, Na und Oxalsr. Bestimmung). Doch wird

[1]) Ber. 24, 127 (1891).

in dieser Zeit erst $^1/_5$ des zu erwartenden Schwefeldioxydes frei, was durch Auffangen in Natronlauge und Titration festgestellt wurde. Filtriert man jetzt ab und destilliert im Vakuum, so erhält man neben wenig Oxalsäure–Esterchlorid hauptsächlich Äthyloxalsäure-anhydrid. Soweit die Reaktion also nicht über das nicht faßbare Zwischenprodukt $C_2H_5OOC—COOSOCl$, das durch Schwefeldioxydabspaltung zweifellos schnell Oxalesterchlorid entstehen läßt, führt, muß sie über das Äthyloxalsäureanhydrid verlaufen. Dieses entsteht vielleicht durch Schwefeldioxydabspaltung aus $C_2H_5OOC.COOS(:O)OOC.COOC_2H_5$ oder aus Oxalesterchlorid und noch unumgesetztem Kaliumäthyloxalat. Wie die Prüfung der Schwefeldioxydentwicklung der vom Salz abfiltrierten Flüssigkeit zeigte, geht der Umsatz zwischen Äthyloxalsäureanhydrid und Thionylchlorid langsam vor sich und macht die lange Erhitzungsdauer notwendig.

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthylester (Lücker)

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von A. W. Dox und L. Yoder.[1]) Es zeigte sich aber, daß auch bei wiederholter sorgfältiger Destillation der Ester immer noch malonesterhaltig bleibt. Eine Reinigung mit dem elektrisch bis auf 8—10° unter dem Siedepunkt geheizten Spiralrohrfraktionieraufsatz nach E. Jantzen mit den Änderungen von Meisenheimer[2]) mißlang, weil in der Rohrspirale zu wenig Gefälle war, um den Rücklauf des viskosen Esters entgegen dem im notwendigen Vakuum sehr heftigen Gasstrom zu ermöglichen. Wir bauten deshalb eine Behelfskolonne aus zwei mit Tüchern isolierten Kugelkühlern übereinander, die durch Heberwirkung mit Xylol von 100—110° so gespeist wurden, daß höchstens in den zwei untersten Kugeln etwas Flüssigkeit nicht glatt ablief, aber doch ein lebhafter Rücklauf stattfand. Metallbadtemperatur 110—117°. Dampftemperatur unterhalb der Kühler 100—106°. So erhielten wir eine bei 11 mm konstant bei 94° siedende Fraktion. Der Ester erwies sich als absolut malonesterfrei, indem 2 ccm in Äther mit blankem Natrium nur kurze Zeit winzige Gasbläschen entwickelten, ohne daß das Natrium beim Stehen über Nacht verändert wurde, während ein Parallel-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2097 (1921).
[2]) Ann. Chem. **479**, 221, 255 (1930).

versuch mit einem Tropfen Malonester eine starke Gasentwicklung und am Morgen eine weiße Schicht von Natriummalonester auf dem Natrium zeigte.

Diäthoxy-malonsäure-diäthylester (Brunnert)

Während sich der Diphenoxy-malonester recht glatt aus Natriumphenolat und Dibrommalonester herstellen läßt, ist die Ausbeute auch nach der Vorschrift von Staudinger[1]) beim Diäthoxymalonester aus Natriumäthylat und Dibrommalonester immer noch schlecht. Wir erhielten die Krystalle des Esters mit dem Schmelzpunkt 40—42° aus den Fraktionen 115—160° bei 13 mm nach erneuter Fraktionierung der Mutterlaugenöle in einer Ausbeute von 8,4% der Theorie.

Etwa den gleichen Erfolg hatte es, wenn man zu pulverisiertem Natrium unter Äther ein Gemisch aus 1 Mol Alkohol und $^1/_2$ Mol Dibrommalonsäure-ester unter Kühlung zutropfen ließ. So zu verfahren bedeutet eine kleine Alkoholersparnis. Ebensowenig besserte sich die Ausbeute bei Anwendung von Kaliumäthylat in alkoholischer Lösung, wenn im übrigen nach der Staudingerschen Vorschrift verfahren wurde. Mit alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther war die Ausbeute noch schlechter.

Läßt man dagegen die berechnete Menge Dibrommalonester zu der gekühlten ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung[2]) von Natriumäthylat an Oxalsäure-diäthylester tropfen, so erhöhte sich die Ausbeute nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur, abfiltrieren des Salzes (gef. 23,4 g NaBr, ber. 22,4 g) und Fraktionierung im Vakuum auf 12,2% d. Th.

Phosphorsäure-triphenylester

Es sollte die Wirksamkeit des von Reihlen[3]) als Katalysator für die Herstellung von Phenylestern empfohlenen Zinntetrachlorids untersucht werden.

Die alte Darstellungsweise[4]) (Erhitzen von Phosphoroxychlorid und Phenol bis zum Sieden und Entfernen der

---

[1]) Helv. chim. Act. 6, 304 (1923).

[2]) $^1/_2$ Mol Na in Xylol pulverisiert, unter Äther mit 0,51 Mol absolutem Alkohol umgesetzt und mit 0,5 Mol Oxalsäureester unter Kühlung in Lösung gebracht. Adickes, Ber. 58, 1992 (1925).

[3]) D. R. P. 463518; C. 29, I, 2236. [4]) Heim, Ber. 16, 1764 (1883).

sauren und chlorhaltigen Ester durch Natronlauge) ergab nach 19stündiger Reaktionsdauer nur eine Ausbeute von 16% d. Th.

Zum Vergleich wurden je 50 g $POCl_3$ und 150 g Phenol im selben Ölbad 22 Stunden auf 160° erhitzt, nachdem zu dem einen Ansatz 1 ccm $SnCl_4$ gegeben war. Während dieser letzte Ansatz längst keine Salzsäure mehr entwickelte, war bei dem anderen immer noch eine schwache Entwicklung festzustellen. Beide Portionen wurden im Vakuum destilliert. Der Ansatz ohne Zinntetrachlorid ergab große Fraktionen der Esterchloride $OP(OC_6H_5)Cl_2$ und $OP(OC_6H_5)_2Cl$ und 12% Ausbeute. Der mit Katalysator nur eine geringe Zwischenfraktion zwischen Phenol und Ester und 85% Ausbeute.

Freilich ist in diesem Fall das von Griesheim Elektron[1]) als Katalysator benützte Aluminiumchlorid, was die Geschwindigkeitssteigerung und damit die Anwendbarkeit geringerer Temperaturgrade und Reaktionszeiten betrifft, noch überlegen. Ein ähnlicher vergleichender Versuch bei 100° und 3 g Aluminiumchlorid zeigte eine sehr heftige Salzsäureentwicklung, die schon nach 3 Stunden beendet war. Die Ausbeute betrug 88%. Der Ansatz mit Zinntetrachlorid dagegen entwickelte noch nach 9 Stunden Salzsäure und bei der Destillation nach 13 Stunden zeigten sich noch Esterchloride, die die Ausbeute auf 72% verminderten.

Esssigsäure-Phenylester

Die Schwierigkeiten, die Hoeflake[2]) bei der vollständigen Reinigung des aus Acetylchlorid und Phenol hergestellten Esters von dem 13° niedriger siedenden Phenol hatte, fallen weg, wenn man durch einen Überschuß[3]) von Acetylchlorid das Phenol quantitativ umsetzt.

Schon bei Zimmertemperatur findet nach kurzer Zeit lebhafte Salzsäureentwicklung ohne Erwärmung statt. Der Zusatz von etwas Zinntetrachlorid beschleunigt sehr stark, kann aber die Ausbeute, die 90% an reinem Ester beträgt, nicht mehr verbessern. Die Darstellungsweise ist weitaus die bequemste der in der Literatur genannten. Bei der Reinheitsprüfung

---

[1]) C. **23**, II, 406, 915. [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**, 30 (1916).
[3]) W. H. Perkin jr., Soc. **119**, 1284 (1921).

nach Hoeflake durch Ausschütteln von 1 ccm Ester mit 10 ccm Wasser und Prüfung auf Phenol mit Ferrichlorid war kein Phenol nachzuweisen. Bei der etwa 50 mal empfindlicheren Prüfung mit Bromwasser ergab die Ausschüttelung des reinen Esters zwar noch eine Trübung. Wurde aber erst ein sehr kleines Phenolkryställchen in 1 ccm Ester gelöst, dann ausgeschüttelt, so ergab sich schon eine nicht unbedeutende Ausfällung. Der Ester ist also zweifellos als rein zu bezeichnen.

Oxalsäure-diphenylester (Brunnert)

Der Ester war durch Umesterung aus Oxalsäure-diäthylester und Phenol nicht zu erhalten, da bis 160° keine Alkoholabspaltung eintrat. Nach Zugabe von Natriumphenolat als Katalysator destillierte zwar bei 180° in $2^1/_2$ Tagen ein Mol Alkohol ab, wobei je $^1/_2$ Mol CO und CO_2 entstanden. Die Destillation ergab aber weder Oxalsäurediphenylester noch Oxalsäure-phenyl-äthylester. Es war offenbar Zerfall in verschiedene Kohlensäure- und Ameisensäure-Ester eingetreten.

Auch der Versuch, in einem Gemisch aus dem leicht erhältlichen Essigsäure-phenylester und Oxalsäure-dimethylester mit Natriumphenolatzusatz ein Gleichgewicht der verschiedenen möglichen Ester zu erhalten, aus dem der Essigsäure-methylester laufend durch Evakuieren entfernt werden sollte, führte zu keinem brauchbaren Resultat. Ebenso erfolglos waren Darstellungsversuche aus Triphenyl-phosphat mit Oxalsäure, Natriumoxalat oder Diäthyl-oxalat.

Von den kostspieligen Darstellungsweisen mit Pyridin oder Oxalylchlorid wurde abgesehen. Dagegen konnte die Nenckische[1]) Darstellung aus Phosphoroxychlorid und Phenol, die nach Feigl[2]) nur 8—10% Ausbeute ergibt, verbessert werden. Die Vereinfachung der Aufarbeitung und die Anwendung von Zinntetrachlorid[3]) als Katalysator führte zu einer Ausbeute von 30—35% der aus der angewendeten Oxalsäure berechneten Estermenge.

45 g wasserfreie Oxalsäure ($^1/_2$ Mol), 140 g Phenol ($1^1/_2$ Mol), 120 g Phosphoroxychlorid (0,8 Mol) wurden mit 1 ccm Zinntetrachlorid versetzt und 17 Stunden im Wasserbad auf 60 bis 70° gehalten. In dieser Zeit wurde bei einem Versuch bei der Annahme folgender Zersetzungsgleichung:

$$(COOH)_2 + {}^1/_3\,POCl_3 = CO + CO_2 + HCl + {}^1/_3\,OP(OH)_3$$

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 283 (1885). [2]) Ber. 58, 1483 (1925).
[3]) Vgl. Anm. 3, S. 171.

rund 21 g Oxalsäure zersetzt, gemessen am entwickelten CO. Nach dem Erkalten wurde das feste Reaktionsprodukt in der Kälte mit 700 ccm absoluten Äther ausgezogen. Der hierin schwer lösliche Oxalsäure-diphenylester blieb schon sehr rein zurück und wurde durch Destillation im Vakuum im Säbelkolben rein erhalten. Die fraktionierte Vakuumdestillation des in Äther Löslichen zeigte, daß es aus Phosphoroxychlorid, unumgesetztem Phenol (etwa 30 g), Phosphorsäure-dichlorid-monophenylester und Phosphorsäure-triphenylester verunreinigt mit etwas Monochlorid-diphenylester bestand. Die Rechnung ergab, daß bei Reaktionsende noch etwa 40—50 g Phosphoroxychlorid unumgesetzt waren und daß von der Oxalsäure 15% entweder unumgesetzt oder als Esterchlorid im ätherlöslichen Teil gewesen sein mußten. Die Gründe für die Unvollständigkeit des Umsatzes wurden nicht weiter verfolgt. Unwirksamkeit des Katalysators konnte nicht vorliegen, da ein neuer Zusatz keine neue Salzsäureentwicklung bewirkte.

Ein Ersatz des Zinntetrachlorids durch Aluminiumchlorid ergab merkwürdigerweise keinen Oxalsäurediphenylester, sondern ein festes, ätherlösliches, bei 80° noch nicht geschmolzenes Produkt, vielleicht das Additionsprodukt von Oxalsäure und Phenol.

Die Löslichkeit des Esters in Äther, über die widersprechende Angaben vorlagen, bestimmten wir bei 0° zu 0,426 g Ester in 100 ccm absolutem Äther, bei 18° zu 0,756 g, beim Kochpunkt zu 1,805 g.

Ameisensäure-phenylester (Brunnert)

Wir konnten die Beobachtung von Auger[1]), daß die Darstellung des Esters aus Phosphoroxychlorid, wasserfreier Ameisensäure und Phenol nach Seifert[2]) nur zu einem höchstens 30prozent. Ester-Phenolgemisch führt, bestätigen. Das Behandeln mit Soda und Natronlauge in Seiferts auch von Auger befolgter Vorschrift muß die Ausbeute noch beeinträchtigen. Denn bei öfterer Wiederholung des Ausschüttelns der ätherischen Lösung wird der Ester schnell vollständig ver-

[1]) Compt. rend. **139**, 798 (1904).
[2]) Dies. Journ. [2] **31**, 467 (1885).

seift. Wir schüttelten deshalb nur zweimal mit Eiswasser aus und destillierten im Vakuum. Auch das Verfahren nach D.R.P. 439289[1]) kann nur zu Ester-Phenolgemischen führen, was schon aus dem Krystallisieren des Reaktionsproduktes hervorgeht.

Eine Trennung durch Destillation bei gewöhnlichem Druck mit gut wirkendem, geheiztem Aufsatz ist unmöglich, weil schnell vollständige Zersetzung des Esters in Phenol und Kohlenoxyd eintritt. Auch die Destillation im Vakuum durch einen mit heißem Wasser gespeisten Kugelkühler als Fraktionieraufsatz verringerte nur den Estergehalt. Wir erhielten von 72,5—73,5° bei 10 mm drei Fraktionen von 22, 11 und 7 g mit 22, 10 und 6% Ester. Man sieht deutlich, wie mit der Destillationsdauer der Estergehalt abnimmt, ohne daß merkwürdigerweise der Siedepunkt um mehr als einen Grad steigt. Trennungsversuche durch Lösungsmittel oder Doppelverbindungen des Phenols waren erfolglos. Auch das Ausfrierenlassen des Phenols führt nur bis zu 50—60 prozent. Gemischen.

Man ist auf die von Auger angewendete Trennung durch Überführung des Phenols in Benzoesäure-Phenylester angewiesen. Wir fanden, daß man statt der von Auger angewendeten Umsetzung in dem teuren Pyridin die Umsetzung mit einigen Tropfen Zinntetrachlorid[2]) in der mit etwas Äther verdünnten Lösung bewirken kann.

Was die Analyse der Mischungen betrifft, so ersetzten wir die von Auger angewendete gasvolumetrische Esterbestimmung (durch Zersetzen mit konz. Schwefelsäure in der Hitze) durch die einfachere Titration. Es wurde mit n/10-Lauge im Überschuß auf dem Wasserbad verseift und heiß zurücktitriert (Indicator: Phenolphthalein). Man muß die von der gleichen Menge Phenol unter denselben Bedingungen verbrauchte Laugenmenge abziehen. Die Resultate stimmen mit den gasvolumetrischen überein.

Versuche den Ester auf folgende Weisen herzustellen waren vergeblich: Aus Phosphorsäure-triphenylester mit Natriformiat oder Äthylformiat oder wasserfreier Ameisensäure. Aus Phosphorsäure-phenylesterchloriden (Gemisch) mit wasserfreier Ameisensäure, aus Kohlensäurediphenylester mit Ameisensäure, aus Phenol und Kohlenoxyd (Katalysator: Natriumphenolat) bei gewöhnlichem Druck, aus Phenol, Kohlenoxyd und Salzsäure mit Kupferchlorür, oder mit Kupferchlorür und Aluminiumchlorid.

Erfolgreich, aber nicht lohnender als Seiferts Verfahren war: 1. Wasserfreie Ameisensäure (3 Mol), Phenol (3 Mol) und Thionylchlorid

[1]) Chem. Zentralbl. 27 I, S. 1365. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 171.

(2,4 Mol) bei 40° zugetropft. Es entstand ein Gemisch mit 30% Ester bei 9% Ausbeute auf Ester oder Phenol gerechnet. 2. Veresterung mit Aluminiumchlorid allein. 3. Metaborsäurephenylester (Estergemische aus 53 g Borsäureanhydrid und 80 g Phenol nach ½ Stunde Schmelzen). Der ätherunlösliche Teil (45 g) gab mit 25 g wasserfreier Ameisensäure 2 Tage auf dem Wasserbad erhitzt 5 g Gemisch mit 72% Ester. 44 g ätherlöslicher Sirup gab mit 20 g Ameisensäure 13 g Gemisch mit 60% Ester. 4. Besser war der Umsatz mit dem schwerer herzustellenden Orthokieselsäure-tetraphenylester: 22 g mit 11 g wasserfreier Ameisensäure gaben 18 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt 16 g Gemisch mit 64% Ester. Also rund 31% Ausbeute. Mit Natriumformiat erfolgte keine Umsetzung. Die Phenolbildung dürfte sich aus der Hitzezersetzung des gebildeten Ameisensäurephenylesters oder aus seiner Verseifung durch Wasserabspaltung aus entstandenen sauren Orthokieselsäureestern erklären.

Die schlechte Ausbeute bei Seiferts Verfahren wird durch verschiedenes bewirkt: Bei einem Ansatz nach Seifert nur unter Zugabe von etwas Zinntetrachlorid wurde ⅓ der angewendeten Ameisensäure zu Kohlenoxyd zersetzt. Der fertige Ester wird zwar unter den Reaktionsbedingungen von Phosphoroxychlorid selbst nicht zersetzt. Wahrscheinlich dürfte er aber von der entstehenden Phosphorsäure langsam zerstört werden und außerdem Hitzezersetzung erleiden. Ein Teil des Phosphoroxychlorides setzt sich ferner mit dem Phenol zu Phosphorsäure-triphenylester und Esterchloriden um.

Zinntetrachloridzusatz verbesserte die Ausbeute: 47 g Phenol, 110 g wasserfreie Ameisensäure, 112 g Phosphoroxychlorid und ¼ ccm Zinntetrachlorid gaben nach 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad 23 g Gemisch mit 52% Ester, also rund 19% Ausbeute bezogen auf Phenol, 4% bezogen auf Ameisensäure.

Das beste Resultat ergab ein Versuch mit denselben Mengen, aber 3 g Aluminiumchlorid statt Zinntetrachlorid: eine Fraktion mit 88 und eine mit 77% Ester bei einer Gesamtausbeute von 53% bezogen auf Phenol und 11,4% bezogen auf Ameisensäure. Das Gemisch stand nach dem Zusammengeben erst 1½ Stunden bei Zimmertemperatur, wobei Selbsterwärmung eintrat. Dann wurde 5 Stunden auf 70—80° erwärmt und dabei öfter umgeschüttelt, bis eine Gewichtsabnahme von 120 g eingetreten war. Höhere und niedrigere Temperaturen gaben schlechtere Ausbeuten.